CONSTANTIN D. ALBU

CHIMIE

XII

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI



C.D. ALBU
I. IONESCU
ȘT. ILIE

Chimie

Manual pentru clasa a XII-a



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

1

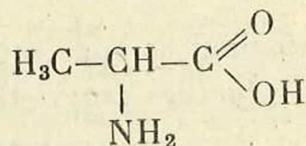
STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Modul în care atomii componenți ai unei substanțe organice sînt legați între ei și se influențează reciproc, a fost denumit structură chimică. Această idee fundamentală s-a dezvoltat în cadrul „Teoriei structurii compușilor organici" a lui A. M. Butlerov (1861). Îmbogățindu-se cu noi cuceriri teoretice remarcabile ca teoria stereochimică (J. H. van't Hoff și A. Le Bell 1874), teoria electronică în chimia organică și altele, teoria structurii compușilor organici a permis sistematizarea științifică a vastului material experimental al chimiei organice, explicarea corectă a fenomenelor cunoscute și prevederea unora noi. Pe fundamentul oferit de această teorie, prin munca neobosită a mii de cercetători s-a constituit și s-a dezvoltat chimia organică modernă.

1.1. NOȚIUNEA DE STRUCTURĂ CHIMICĂ

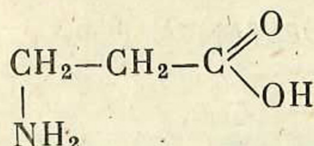
Structura chimică a unei molecule reprezintă aspectul său cel mai caracteristic și mai definitoriu, deoarece ea determină proprietățile sale generale (mecanice, fizice, chimice, biochimice); orice modificări aduse structurii chimice provoacă modificări corespunzătoare ale proprietăților.

În cazul unor mici modificări structurale aduse unei molecule oarecare se înregistrează mici modificări ale proprietăților (de obicei ale celor fizice); dacă molecula a suferit profunde modificări structurale, proprietățile sale (în special cele chimice) sînt intens modificate. De exemplu, acidul α-aminopropionic (α-alanina) are următoarea structură:

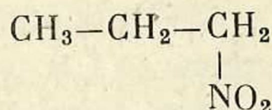


în care se constată: prezența anumitor specii atomice (C, H, O, N), a unui număr dat de atomi din fiecare specie ($C_3H_7O_2N$), legați într-o anumită succesiune; toate aceste aspecte structurale vor determina anumite proprietăți pentru α-alanină: stare de agregare solidă, punct de topire 295°C, solubilitate în apă, însușiri de aminoacid, activitate optică etc. Deplasarea grupării ami-

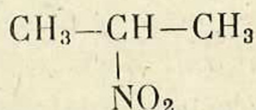
nice la celălalt atom de carbon (o minimă modificare structurală) corespunde β-alaninei:



ale cărei proprietăți chimice generale sînt tot ale unui aminoacid, dar care se topește la 200°C și nu mai prezintă activitate optică. Dacă cei doi atomi de oxigen din moleculă sînt legați de atomul de azot (o modificare structurală profundă) substanța va fi un nitroderivat, 1-nitropropanul:



proprietățile sale fizice și chimice fiind net deosebite de cele ale unui aminoacid. 1-Nitropropanul este un lichid gălbui, cu punct de fierbere 131°C, insolubil în apă și se poate reduce la n-propilamină. Deplasarea grupării nitro la atomul de carbon vecin (o modificare structurală minimă)



nu schimbă natura chimică a compusului (2-nitropropanul este tot nitroderivat alifatic) dar modifică puțin unele proprietăți fizice (punct de fierbere 115°C). Relația reciprocă structură-proprietăți permite descrierea proprietăților generale ale unei substanțe a cărei structură este cunoscută și, invers, permite stabilirea structurii chimice prin cunoașterea proprietăților sale generale.

1.2. PRINCIPII GENERALE DE DETERMINARE A STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI

La baza stabilirii structurii unui compus organic stau următoarele principii, care decurg din relația structură-proprietăți:

a) o substanță organică, în stare de puritate analitică, are o compoziție constantă indiferent de sursa din care provine;

b) o substanță organică, în stare de puritate analitică, are proprietăți fizice și chimice constante;

c) o substanță organică cu compoziție și proprietăți constante are o singură structură și numai una.

Semnificaţia acestor principii poate fi mai uşor înţeleasă urmărind schema din figura 1,

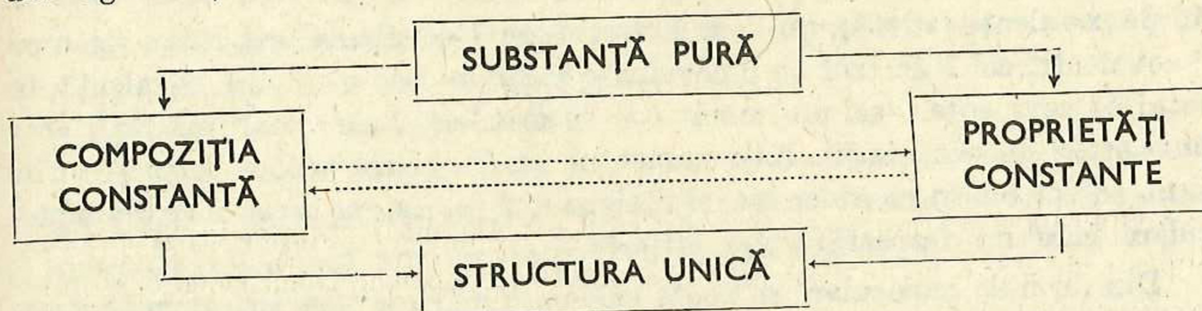


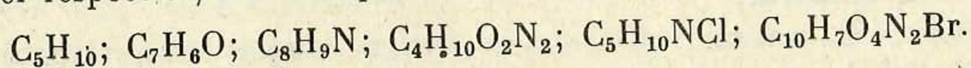
Fig. 1. Relaţia compoziţie-proprietăţi-structură.

unde săgeţile punctate reprezintă interdependenţa dintre compoziţia unei substanţe şi proprietăţile sale în sensul că la o compoziţie constantă corespund proprietăţi constante şi invers. Din schemă rezultă că stabilirea structurii chimice se face numai prin intermediul compoziţiei şi al proprietăţilor. Ignorînd relaţia structură-proprietăţi se va constata că, datorită fenomenului izomeriei, unei compoziţii date îi pot corespunde, în măsura complexităţii sale, un număr oarecare de structuri chimice reprezentînd tot atîţia compuşi chimici distincţi. Dacă, din contră, se ignoră relaţia compoziţie-structură, se poate observa că noţiunea de structură chimică îşi pierde complet sensul, deoarece o structură chimică nu poate fi organizată decît în limitele unei compoziţii date.

Din aceste motive *stabilirea structurii unui compus organic* se face pas cu pas, parcurgînd, în mod obligatoriu, într-o anumită succesiune, o serie de etape specifice de lucru, şi anume:

a) *purificarea* substanţei pînă la puritate analitică, constatată prin invariabilitatea constantelor fizice (punct de topire, indice de refracţie, densitate etc.);

b) *stabilirea compoziţiei* pe calea analizei elementare calitative şi cantitative determinîndu-se procentul cu care participă, la compoziţia respectivă, fiecare specie de atomi prezentă. Se realizează astfel formula procentuală a substanţei studiate cu care se poate calcula formula sa brută. Se determină apoi — pe cale chimică sau fizică — masa moleculară a substanţei şi cu aceste date se stabileşte formula sa moleculară care exprimă simultan compoziţia calitativă (specii de atomi) şi cantitativă (număr de atomi din fiecare specie) a substanţei cercetate. De aceea formula moleculară a unui compus organic va apărea întotdeauna ca o succesiune de simboluri chimice (ale elementelor organogene plasate în ordinea importanţei lor) urmate, de la caz la caz, de indicii numerici respectivi, de exemplu:



$$C_5H_{10};\ C_7H_6O;\ C_8H_9N;\ C_4H_{10}O_2N_2;\ C_5H_{10}NCl;\ C_{10}H_7O_4N_2Br.$$

Totuşi, nu orice înşiruire de simboluri şi de indici numerici reprezintă o formulă moleculară reală. *Criteriul de verificare al validităţii unei formule moleculare* îl constituie *suma tuturor covalenţelor elementelor componente, care trebuie*

să fie întotdeauna un număr par. De exemplu, pentru cazul formulei $C_{10}H_7O_4N_2Br$ se constată că: cei 10 atomi de carbon participă cu un total de 40 de covalenţe (10×4), cei 7 de hidrogen cu 7 covalenţe, cei 4 de oxigen cu 8 covalenţe, cei 2 de azot cu 6 covalenţe şi bromul cu o singură covalenţă, în total 62 covalenţe, deci un număr par de covalenţe, care confirmă realitatea unei astfel de compoziţii. Raţionamentul va fi acelaşi pentru toate cazurile şi nu se vor lua în consideraţie, şi desigur nici nu se vor scrie, formule moleculare care nu respectă acest criteriu.

Din formula moleculară se poate calcula o mărime teoretică numită *nesaturare echivalentă*, N.E., sau cifră de nesaturare; ea indică nesaturarea globală produsă în moleculă de prezenţa unor legături multiple (omogene sau eterogene) sau a unor cicluri.

Pentru un caz general, al unei formule moleculare de tipul $C_aH_bO_cN_dX_e$, nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$N.E. = \frac{(2a+2)-(b-d+e)}{2}$$

Se va observa că: *a)* oxigenul (şi oricare alt element dicovalent) nu intervine în calcul, indiferent de numărul atomilor cu care participă; *b)* factorul $(2a + 2)$ reprezintă numărul total de atomi de hidrogen din molecula alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Valorile N.E. nu pot fi decît *întregi* şi *pozitive* (inclusiv 0), această condiţie reprezentînd un al doilea criteriu de verificare a validităţii unei formule moleculare, care poate eventual să respecte criteriul parităţii covalenţelor, dar să nu fie reală. De exemplu, în compusul cu formula moleculară $C_5H_{12}NBr_3$ elementele participă cu $20 + 12 + 3 + 3 = 38$ de covalenţe. 38 fiind un număr par, — formula ar trebui să fie reală, dar

$$N.E. = \frac{(5\times 2+2)-(12-1+3)}{2} = \frac{-2}{2} = -1$$

Nesaturarea echivalentă avînd valoare negativă arată că nu există o substanţă cu o astfel de compoziţie.

În baza valorilor N.E. se pot face şi aprecieri asupra structurii globale a moleculei substanţei respective, şi anume:

— valori N.E. egale cu 0, 1, 2, 3 sînt proprii compuşilor alifatici cu structură ciclică sau liniară;

— valori N.E. egale cu 4, 5, 6 sînt proprii compuşilor cu structură aromatică mononucleară;

— valori N.E. mai mari decît 7 sînt proprii compuşilor cu structură aromatică polinucleară.

În continuare, în vederea stabilirii structurii unui compus organic, se procedează la noi etape de lucru şi anume:

c) *stabilirea proprietăţilor* prin folosirea unor metode chimice sau fizice;

d) *elaborarea unui model structural* reprezentat cu mijloace corespunzătoare (formule obişnuite, formule speciale, modele structurale etc.);

e) *verificarea modelului structural* prin sinteza substanţei cercetate pornind de la compuşi cu structură deja cunoscută şi care reacţionează pe calea unor mecanisme, de asemenea cunoscute.

Dacă stabilirea cu exactitate a compoziţiei unei substanţe organice a devenit astăzi o practică de rutină, cercetarea şi stabilirea proprietăţilor sale continuă să ridice încă numeroase probleme, pentru rezolvarea cărora se depun eforturi însemnate.

În general, pentru studiul proprietăţilor şi, respectiv, structurii chimice a unei substanţe organice se folosesc fie metode chimice, fie metode fizice, sau chiar tehnici combinate din cele două tipuri de metode. În cazul folosirii metodelor chimice, substanţa cercetată este supusă anumitor transformări chimice, concordante cu natura sa chimică, identificîndu-se şi, eventual, dozîndu-se produşii rezultaţi; din natura (şi cantitatea) acestora se deduc concluzii despre structura compusului iniţial. Principalele procese chimice folosite în acest scop sînt: oxidarea, reducerea şi hidroliza.

Oxidarea este aplicată la unele clase de hidrocarburi, la alcooli, aldehide, cetone etc.; ca produşi de reacţie rezultă cetone sau acizi carboxilici cu acelaşi număr de atomi de carbon sau, ca urmare a ruperii unora din legăturile chimice din moleculă, cu număr mai mic de atomi de carbon.

Reducerea şi hidrogenarea (de obicei catalitică) sînt aplicate compuşilor nesaturaţi care sînt transformaţi în compuşii saturaţi corespunzători.

Hidroliza se aplică derivaţilor halogenaţi, produşilor de policondensare rezultaţi prin eliminarea apei (polizaharide, poliamide, poliesteri etc.) sau derivaţilor funcţionali (esteri, amide, nitrili etc.). În urma hidrolizei se obţin amestecuri de diferite componente care se separă şi se identifică individual.

Din grupul metodelor chimice de stabilire a structurii compuşilor organici fac de asemenea parte şi analiza funcţională, calitativă şi cantitativă, care stabileşte, prin reacţii specifice, natura şi numărul grupărilor funcţionale prezente într-o moleculă organică.

Metodele chimice de stabilire a structurii au cîteva dezavantaje dintre care mai semnificative sînt: durata de timp ridicată, consumarea definitivă a unei cantităţi apreciabile de substanţă, informaţie structurală limitată, imposibilitatea automatizării unora dintre operaţii etc. Cea mai mare parte din aceste dezavantaje sînt astăzi rezolvate cu ajutorul metodelor fizice.

Metodele fizice de stabilire a structurii au apărut în ultimele decenii şi s-au răspîndit rapid ca urmare a avantajelor incontestabile pe care le prezintă: sînt foarte rapide, necesită cantităţi extrem de mici de substanţă ($10^{-2}-10^{-4}$ g) care în final sînt integral recuperate, furnizează o mare bogăţie de informaţii structurale.

În general, cu ajutorul metodelor fizice se studiază comportarea moleculelor organice faţă de acţiunea diferiţilor agenţi fizici: radiaţii electromagne-

tice, fascicule de particule elementare, cîmpuri magnetice, lumină polarizată, căldură etc. şi din datele obţinute se deduc concluzii despre structura compusului studiat.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Ce se înţelege prin structură chimică?*

— *De ce trebuie stabilită structura chimică a unui compus organic?*

— *Ce semnificaţii au relaţiile structură-proprietăţi şi structură-compoziţie?*

— *Ce principii stau la baza stabilirii structurii chimice?*

— *Ce metode se folosesc pentru stabilirea structurii chimice a unui compus organic?*

— *Cum se verifică corectitudinea unei formule moleculare?*

Exerciţii şi probleme

1. Care din formulele moleculare de mai jos corespund unor substanţe reale:

a) $C_5H_{13}N$ *b)* $C_6H_6O_2$ *c)* $C_4H_{11}O_2$ *d)* $C_{10}H_9O_2N$

e) $C_7H_7Cl_3$ *f)* $C_7H_{12}O_2Cl$ *g)* $C_6H_7O_3NS$ *h)* $C_4H_4O_3$

2. Scrieţi formula moleculară pentru cinci compuşi organici în compoziţia cărora nu apare hidrogenul.

3. O substanţă (A), cu masa moleculară 122, dă la analiză următoarele rezultate: 0,0225 g substanţă, după combustie, conduc la 0,0730 g CO_2 şi 0,0232 g H_2O.

Să se precizeze structura compusului (A) ştiind că:

— reacţionează cu brom în soluţie de CCl_4 în modul următor: 0,244 g substanţă reacţionează cu 128 g soluţie de brom în CCl_4 cu concentraţia 0,5%;

— prin oxidare cu permanganat de potasiu în mediu acid formează o dicetonă (B) şi un acid (C), care prin decarboxilare formează acid metil-propionic.

4. O substanţă (A) conţine 69,76% C şi 11,6% H avînd masa moleculară 86. Prin tratare cu iodură de metil-magneziu, urmată de hidroliză se obţine un compus (B) care prin deshidratare formează substanţa (C). Supusă oxidării cu permanganat de potasiu în mediu acid, substanţa (C) conduce la acid propionic şi acetonă. Se cere:

a) formula moleculară a substanţei (A); *b)* structura compuşilor (A, B, C); *c)* ecuaţiile chimice ale reacţiilor care au loc.

5. O substanţă (A) conţine 49,1% C, 4,09% H şi 46,8% Br. Se determină masa moleculară şi se găseşte egală cu 171. Substanţa (A) este tratată cu KCN şi se obţine un compus (B) cu masa moleculară 117 şi care conţine: 82% C, 6% H, 12% N. Acesta este supus hidrolizei, obţinîndu-se un acid (C) cu masa moleculară 136 şi care se neutralizează astfel: 0,332 g substanţă necesită 24,41 ml soluţie NaOH $N/10$. Să se precizeze structura substanţei (A) şi să se indice reacţiile care au loc.

6. O substanţă (A), cu masa moleculară 80, dă la analiză următoarele rezultate: 0,1212 g substanţă conduc la 0,3997 g CO_2 şi 0,1089 g H_2O; reacţionează cu bromul în soluţie de CCl_4 astfel: 0,1120 g substanţă decolorează 56 ml soluţie de Br_2 $N/10$. Prin oxidare cu $KMnO_4$, în mediu acid, conduce la un amestec de acid oxalic şi acid metil-malonic. Să se precizeze structura substanţei (A).

7. Densitatea unei substanțe gazoase (A) în raport cu aerul este 1,384. Supunînd combustiei 20 ml (în condiții normale) se obțin 0,1174 g CO_2 și 0,0320 g H_2O. Substanța (A) adiționează apă în prezența ionilor mercurici și conduce la o altă substanță (B) cu masa moleculară 58 și care conține 62,07% C și 10,34% H. Substanța (B) reacționează cu HCN conducînd la un compus (C) cu formula moleculară C_4H_7ON și care prin hidroliză bazică elimină NH_3 și se transformă în compusul (D). Să se stabilească structura substanțelor (A, B, C, și D) și să se formuleze ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

8. O substanță (A) lichidă prezintă o densitate de vapori în raport cu aerul de 2,7 și are următoarea compoziție: 92,31% C, 7,69% H. Tratată cu C_2H_5-Cl și $AlCl_3$ conduce la o substanță (B) cu densitatea de vapori în raport cu aerul de 3,67 și care are următoarea compoziție: 90,56% C 9,43% H. Substanța (B) prin oxidare conduce la o altă substanță (C) care este un acid. La neutralizarea a 1 g din substanța (C) se întrebuințează 32,8 g soluție NaOH 1%. Se cer masa moleculară a substanței (C) și formulele de structură ale substanțelor (A, B și C), precum și interpretarea reacțiilor care au loc.

Activitate experimentală

Analiza elementară calitativă a compușilor organici

a) *Identificarea carbonului.* Într-o eprubetă se introduce puțină substanță organică (solidă) și se acoperă cu un strat de pulbere de trioxid de molibden*, MoO_3, fără să se amestece. Gura eprubetei se leagă de o trompă de apă și se elimină aerul conținut în eprubetă. Se încălzește eprubeta la flacără direct, din partea superioară spre cea inferioară. Reacția este pozitivă dacă la zona de contact dintre stratul de trioxid de molibden și substanța solidă apare o colorație albastră.

b) *Identificarea hidrogenului.* Se amestecă într-o eprubetă puțină substanță de cercetat (cîteva centigrame) cu o cantitate egală de sulf pulbere. Se acoperă gura eprubetei cu o hîrtie de filtru înmuiată în prealabil într-o soluție apoasă 10% de acetat de plumb. Se încălzește eprubeta pînă cînd conținutul său devine lichid (1—2 minute); reacția este pozitivă dacă pe hîrtia de filtru apare o colorație neagră de sulfură de plumb.

c) *Identificarea azotului.* Se amestecă într-o eprubetă 0,1 g substanță de analizat cu 0,2 g dioxid de mangan, MnO_2. Se acoperă gura eprubetei cu o hîrtie de filtru îmbibată cu reactiv Griess (volume egale de soluții în acid acetic 30%, acid sulfanilic 1% și α-naftilamină 1%) proaspăt preparat. Se încălzește conținutul eprubetei 1 — 2 min. Dacă substanța cercetată conține azot are loc degajarea unor oxizi de azot (N_2O_3 și N_2O_4) care determină apariția unei colorații roz-roșu pe hîrtia de filtru.

---

* Se poate obține prin calcinarea molibdatului de amoniu.

d) *Identificarea sulfului*. Într-o eprubetă, mai largă decît obişnuit, se introduc 0,05—0,1 g substanţă peste care se adaugă 1—2 ml apă oxigenată, H_2O_2, 30% şi o picătură soluţie de clorură ferică, $FeCl_3$. Se încălzeşte încet, sub agitare, pînă la declanşarea reacţiei cînd se întrerupe încălzirea, procesul fiind exoterm. După terminarea reacţiei, în soluţia clară obţinută se adaugă cîteva picături de acid clorhidric şi 1 ml soluţie 5% de clorură de bariu, $BaCl_2$. Reacţia este pozitivă dacă se formează un precipitat alb de sulfat de bariu.

e) *Identificarea halogenilor*. O lamă de cupru se încălzeşte în flacăra unui bec de gaz pînă cînd flacăra rămîne incoloră şi lama se acoperă cu un strat negru de oxid cupric, CuO; pe lama oxidată, după răcire, se pune o cantitate mică de substanţă şi se încălzeşte din nou totul în flacără. Dacă substanţa cercetată conţine halogen (clor, brom sau iod) se formează halogenuri de cupru volatile care colorează flacăra în verde.

1.3. LEGĂTURI CHIMICE ÎN COMPUŞII ORGANICI

Ca urmare a structurii lor electronice, atomii elementelor organogene pot participa la formarea unor legături chimice atît în starea lor fundamentală (cazul elementelor X, H, N, S) cît şi în stare hibridizată (cazul elementelor C, O, N, S). Legăturile chimice din compuşii organici sînt în majoritatea cazurilor legături covalente. Ele iau naştere între atomi purtînd fiecare cel puţin un electron neîmperecheat sau, mai exact, cel puţin un orbital monoelectronic. Doi electroni neîmperecheaţi aparţinînd la doi atomi independenţi se pot cupla realizînd o legătură covalentă. Altfel spus, doi orbitali atomici monoelectronici se acoperă reciproc, într-o anumită măsură, formînd un orbital molecular; acesta este alcătuit dintr-un dublet electronic de legătură şi satisface corespunzător necesarul de sarcină electrică negativă pentru cele două nuclee. Un astfel de orbital molecular se formează din orbitalii atomici ai unor atomi identici sau deosebiţi; legătura covalentă stabilită între atomi identici este denumită legătură covalentă omogenă, iar cea stabilită între atomi diferiţi — eterogenă.

Orbitalii monoelectronici, destinaţi formării legăturii covalente, apar la unele elemente în starea fundamentală, la altele în starea hibridizată a structurii lor electronice.

Hidrogenul şi halogenii au orbitali monoelectronici în starea fundamentală şi fiind monocovalenţi formează numai legături simple (legături σ, realizate printr-un singur dublet electronic).

Oxigenul şi sulful au orbitali monoelectronici în starea fundamentală, cu care pot forma legături simple, de tip σ, dar pot participa, pe seama electronilor neparticipanţi şi la fenomenul de hibridizare de tip sp^3 sau sp^2 generînd legături covalente realizate prin două dublete electronice (unul σ şi unul π) — legături covalente duble (fig. 2).

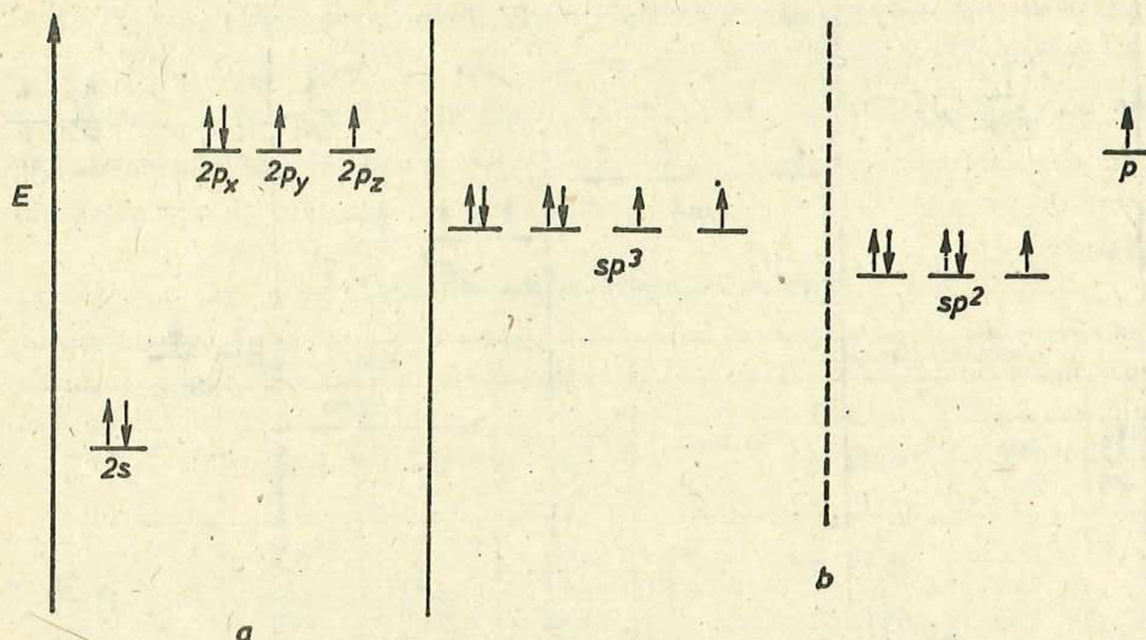


Fig. 2. Stările de hibridizare ale atomului de oxigen:
a — starea fundamentală, *b* — stări hibridizate.

Atomul de azot poate forma legături covalente simple, duble sau triple atît în starea fundamentală cît și în stările de hibridizare sp^3, sp^2 sau sp (fig. 3).

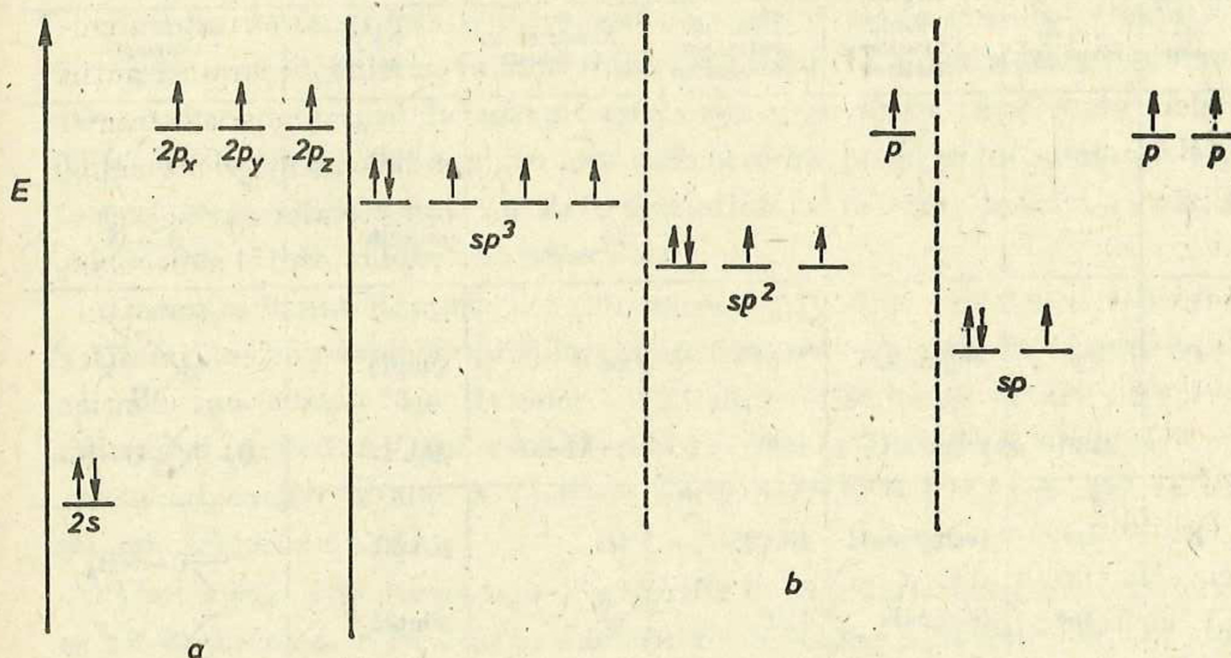


Fig. 3. Stările de hibridizare ale atomului de azot:
a — starea fundamentală, *b* — stări hibridizate.

Atomul de carbon nu participă la formarea de covalențe decît în starea hibridizată a structurii sale electronice; el realizează cu un alt atom de carbon legături covalente prin unul, două sau trei dublete electronice comune, adică legături simple, duble sau triple corespunzătoare stărilor de hibridizare: sp^3, sp^2 sau sp (fig. 4). Toate aceste comportări ale principalelor elemente organogene sînt reunite în tabelul nr. 1.

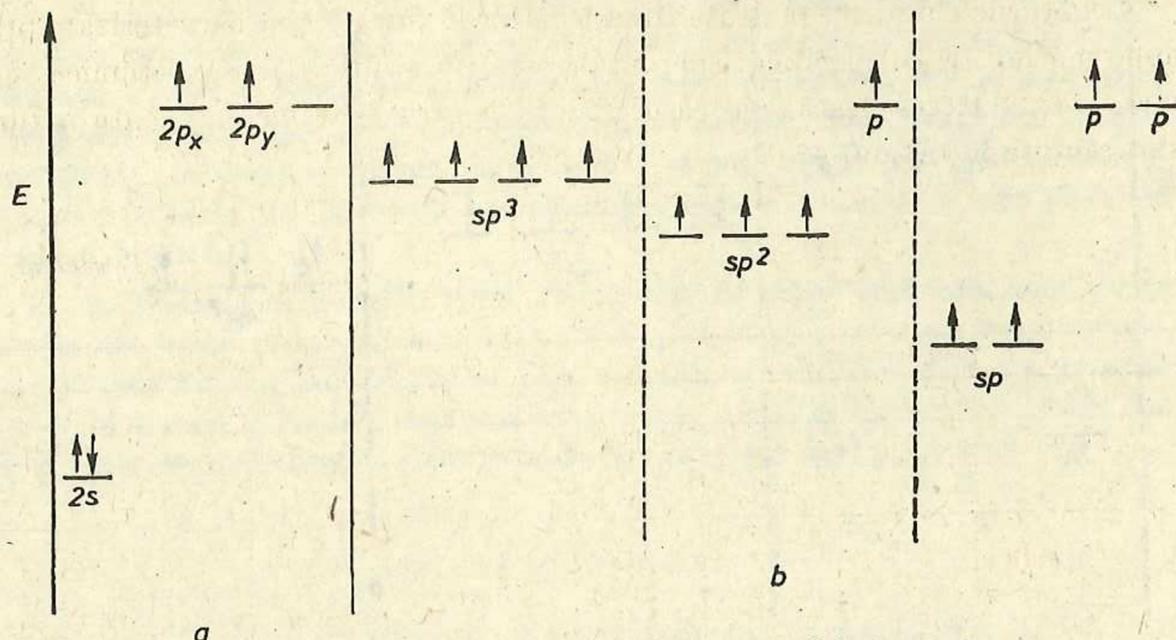


Fig. 4. Stările de hibridizare ale atomului de carbon:
a — starea fundamentală, b — stări hibridizate.

Tabelul nr. 1

Tipuri de hibridizare în legături chimice ale atomilor principalelor elemente organogene

Element	Tip de hibridizare	Simetria orbitalilor de legătură	Unghiul orbitalilor de legătură	Număr și tip de dublete	Tip de legătură	Exemple
H	—	—	—	1σ	simplă	>C—H, \O—H
X	—	—	—	1σ	simplă	>C—X
O	sp^3	unghiulară	105°	2σ	simplă	O(C<)(H)
	sp^2	trigonală	120°	1σ, 1π	dublă	O=C<, O=N—
N	sp^3	tetragonală	109°28′	4σ	simplă	$>C—\overset{+}{N}H_3$
	sp^3	trigonală	120°	3σ	simplă	>C—N<
	sp^2	trigonală	120°	2σ, 1π	dublă	—N=C<
	sp	digonală	180°	1σ, 2π	triplă	N≡C—
C	sp^3	tetragonală	109°28′	4σ	simplă	>C—C<
	sp^2	trigonală	120°	3σ, 1π	dublă	>C=C<
	sp	digonală	180°	2σ, 2π	triplă	—C≡C—

Legăturile chimice covalente fiind legături localizate sînt caracterizate prin două mărimi fizice specifice: energia de legătură și distanța interatomică sau, mai exact, internucleară, ale căror valori, pentru cele mai frecvente cazuri, sînt reunite în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

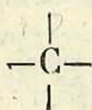
Caracteristicile unor legături covalente

Legături simple				Legături multiple			
Legătura	Energie		Distanță Å	Legătura	Energie		Distanță Å
	kJ/mol	kcal/mol			kJ/mol	kcal/mol	
C—C	347	83	1,54	C=C	610	146	1,34
C—H	415	99	1,08	C=N	615	147	1,34
C—O	359	86	1,43	C=O	748	179	1,22
C—N	305	73	1,47				
				N=O	398	95	1,14
C—Cl	328	78	1,77				
C—Br	276	66	1,91	C≡C	832	199	1,21
				C≡N	890	213	1,15

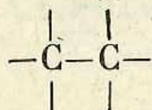
Energia de legătură, $-E_l$ reprezintă cantitatea de energie degajată la formarea unei legături covalente între doi atomi. În cazul moleculelor diatomice, valoarea energiei de legătură este egală cu energia de disociere a moleculei respective în atomi liberi. În cazul moleculelor poliatomice energia de legătură se evaluează indirect, din date termochimice (călduri de formare a moleculelor din atomi, călduri de ardere etc.).

Distanțele interatomice sau lungimea legăturilor covalente reprezintă suma razelor covalente a atomilor legați sau distanța minimă la care se pot apropia cele două nuclee ale celor doi atomi care se leagă, pentru ca energia sistemului să aibă cea mai scăzută valoare. Aceste distanțe se evaluează prin metoda difracției razelor X (metoda röntgenografică) și se măsoară în angstromi, Å (1Å $= 10^{-10}$ m).

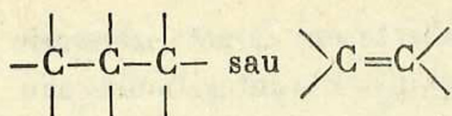
Ținînd seama de diversitatea legăturilor la care participă atomii de carbon se va constata că, în funcție de numărul de covalențe satisfăcute de alți atomi de carbon, un atom de carbon poate fi primar, secundar, terțiar sau cuaternar în mai multe moduri:



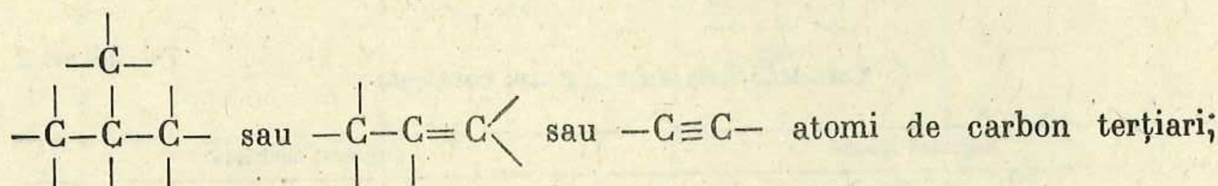
atom de carbon nular — nici o covalență a sa nu este satisfăcută de alți atomi de carbon;



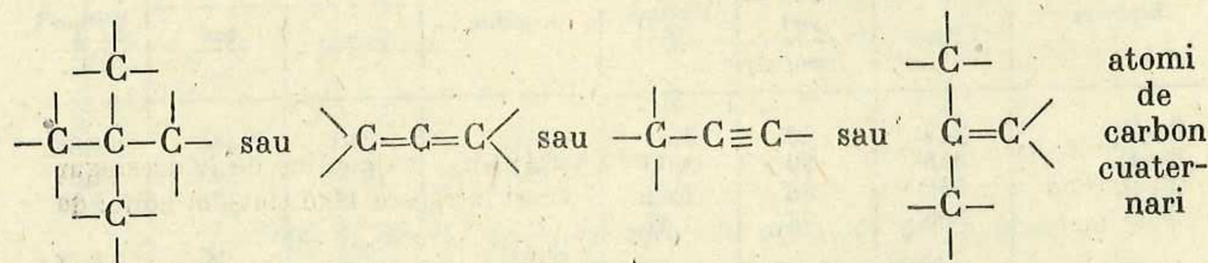
atomi de carbon primari — o covalență satisfăcută de un singur alt atom de carbon;



atomi de carbon secundari cu două covalenţe satisfăcute de alţi doi atomi de carbon (legături simple) sau chiar de un singur alt atom de carbon (legătură dublă);



atomi de carbon terţiari;



atomi de carbon cuaternari

Dacă se are în vedere starea de hibridizare a atomului de carbon se va constata că, în funcţie de aceasta, atomul de carbon poate fi:

sp^3 — atom de carbon primar, secundar, terţiar sau cuaternar,

sp^2 — atom de carbon secundar, terţiar sau cuaternar,

sp — atom de carbon terţiar sau cuaternar.

Reactivitatea chimică a unui compus organic oarecare va depinde între altele şi de tipul legăturilor chimice pe care le comportă, acestea fiind asemănătoare grupărilor funcţionale.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Care sînt legăturile covalente care apar în compuşii organici?*

— *Cum se pot clasifica legăturile chimice covalente după natura atomilor pe care îi unesc?*

— *Care sînt condiţiile formării unei legături covalente?*

— *Ce tipuri de hibridizare acceptă atomul de azot? Dar cel de carbon?*

— *La ce specii de atomi pot apărea şi dublete electronice π?*

Exerciţii şi probleme

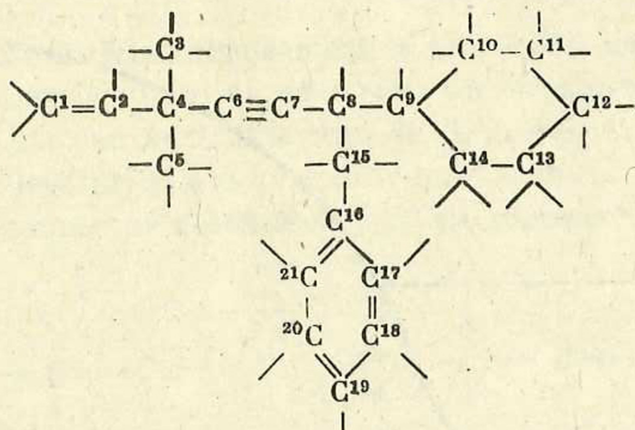
1. Explicaţi de ce atomii de carbon din acetilenă sînt terţiari?

2. Scrieţi formula cîte unui compus organic care conţine: *a)* numai atomi de carbon primari; *b)* numai atomi de carbon secundari; *c)* numai atomi de carbon terţiari.

3. Se poate formula o structură care să conţină numai atomi de carbon cuaternari?

4. Explicaţi de ce legătura carbon-halogen scade ca energie şi creşte ca distanţă în sensul F, Cl, Br, I.

5. Se consideră următorul schelet de atomi de carbon:



să se precizeze natura fiecăruia dintre ei.

6. O hidrocarbură aciclică cu formula moleculară C_7H_{14} nu conține decît un singur atom de carbon primar. Care este structura sa? Aceeași întrebare cînd sînt doi atomi de carbon primar.

1.4. EFECTE ELECTRONICE ÎN MOLECULELE ORGANICE

Împărțirea legăturilor covalente, simple sau multiple, în legături omogene și legături eterogene derivă din diferența de electronegativitate a atomilor legați direct (tabelul nr. 3).

În general, pentru doi atomi A și B a căror electronegativitate este X_A și X_B, diferența de electronegativitate $X_A - X_B$ este nulă în cazul legăturilor omogene; această diferență capătă valori în cazul legăturilor eterogene. Ca urmare a acestui fapt legătura covalentă, pură în primul caz, capătă un caracter parțial ionic care se accentuează o dată cu mărirea acestor diferențe (fig. 5). Cum diferențele de electronegativitate între atomii elementelor organogene au, în general, valori mai mici decît unitatea, caracterul covalent al legăturii dintre acești atomi rămîne totuși preponderent, atingînd proporții de 80—90%. Diferența pînă la o sută de procente reprezintă cuantumul de caracter parțial ionic al legăturilor covalente eterogene. Datorită acestui fapt unele legături covalente dintr-o moleculă organică apar polarizate, atomii legați prin acestea dobîndind sarcini electrice fracționare ($\delta+$, $\delta-$), iar molecula în ansamblul ei prezintă un moment de dipol (μ).

Tabelul nr. 3

Electronegativitatea elementelor organogene

Elem.	X_{eV}	Elem.	X_{eV}
H	2,20	F	3,98
C	2,55	S	2,58
N	3,04	Cl	3,16
O	3,44	Br	2,96
		I	2,56

Valoarea momentului de dipol se măsoară în unități Debye (D) și depinde de mărimea sarcinilor fracționare și de distanța dintre ele, adică

$$\mu = e \cdot d.$$

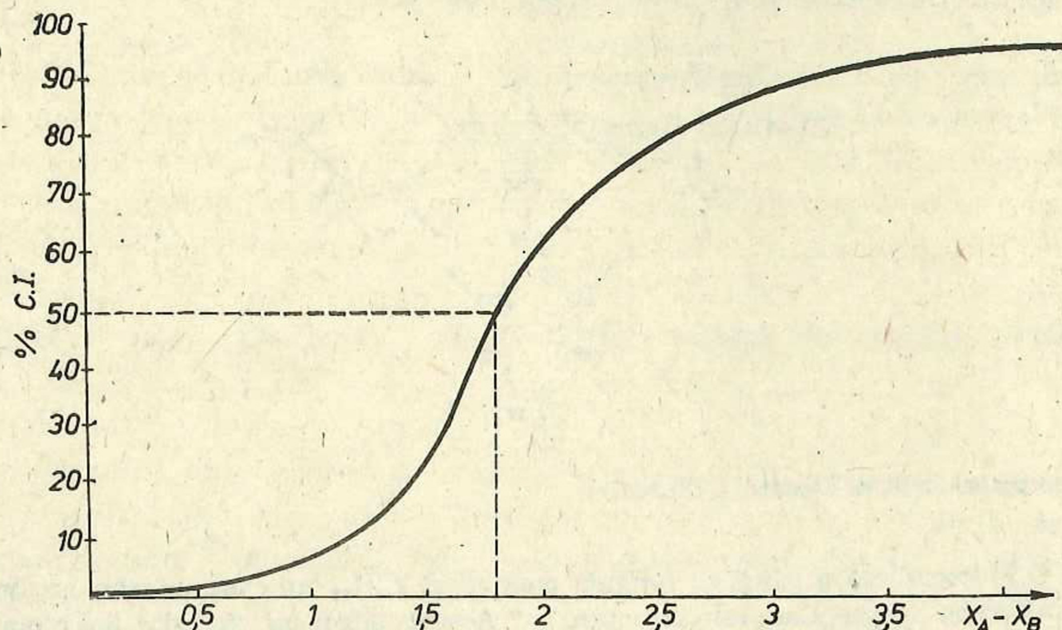


Fig. 5. Variația caracterului ionic (C.I.) al legăturii chimice în funcție de diferența de electronegativitate ($X_A - X_B$).

De aici decurge nemijlocit concluzia că polaritatea legăturii crește o dată cu diferența de electronegativitate dintre atomii legați. În funcție de această diferență ($X_A - X_B$) și de distanța interatomică, momentul de dipol variază pentru diferitele legături covalente din moleculele compușilor organici (tabelul nr. 4).

Tabelul nr. 4

Momentul de dipol al unor legături covalente

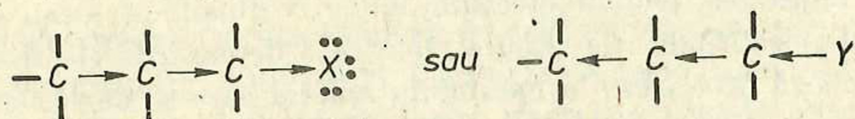
Legătură	$X_A - X_B$	Distanța, Å	μ (D)	Observații
C—C	0	1,54	0	nu are μ
C—H	0,35	1,08	0,44	
C—O	0,89	1,43	1,20	
C—S	0,03	1,81	0,60	ar trebui μ = 0
C—N	0,49	1,47	1,03	
C—F	1,43	1,41	1,51	
C—Cl	0,61	1,77	1,90	
C—Br	0,41	1,91	1,80	
C—I	0,01	2,10	1,29	ar trebui μ = 0

Ca urmare a polarizării unora din legăturile covalente ale unei molecule organice și a apariției unui moment de dipol al legăturii (și respectiv al moleculei) au loc deplasări și delocalizări, mai intense sau mai slabe, ale electronilor ce alcătuiesc legăturile respective.

Aceste deplasări de electroni sînt, de fapt, niște interacții electronice între atomii moleculei, traduse prin două tipuri de efecte: inductiv și electromer. Prezența permanentă sau temporară a acestor efecte imprimă moleculelor organice anumite comportări în reacțiile chimice la care participă.

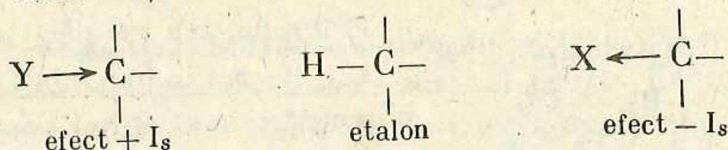
1.4.1. EFECTUL INDUCTIV

Interacția electronică intramoleculară ce constă din deplasarea electronilor sigma (σ) între anumiți atomi ai unei molecule organice poartă numele de *efect inductiv*. El este cauzat de diferența de electronegativitate dintre atomii parteneri ai unei legături și are loc printr-un mecanism de inducție electrostatică. Efectul inductiv se notează cu I și este reprezentat grafic prin săgeți drepte:



El scade cu creșterea distanței față de atomul cheie (cel care provoacă efectul), iar după aproximativ patru atomi de carbon, în catenă saturată, este practic nul. Efectul inductiv poate exista în unele molecule în mod permanent, în starea lor fundamentală și în acest caz el poartă numele de *efect inductiv static*, notat cu I_s. Dacă efectul inductiv apare în starea activată a moleculelor (sub acțiunea agenților fizici, a reactanților chimici sau a mediului de reacție), el are un caracter temporar și poartă denumirea de *efect inductiv dinamic*, notat cu I_d.

Efectul inductiv static fiind un efect de polarizare a legăturilor covalente se apreciază în comparație cu hidrogenul, legătura carbon-hidrogen fiind o covalență nepolară; în acest sens efectul I_s poate fi pozitiv sau negativ, după cum atomul sau gruparea de atomi care îl provoacă este respingătoare sau atrăgătoare de electroni, notîndu-se $+I_s$, respectiv $-I_s$.



Din diversitatea de atomi sau grupări de atomi capabile să provoace efecte inductive statice pozitive sau negative, sînt reunite în tabelul nr. 5, cele mai frecvent întîlnite în moleculele compușilor organici.

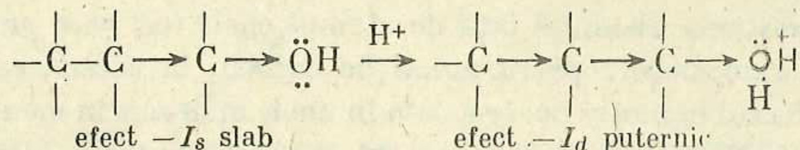
Tabelul nr. 5

Atomi și grupări cu efect inductiv static

Efect	Atomi, grupări de atomi
$+I_s$ (respingător de electroni)	$-RN^- > -O^- > -S^-$ $-C(CH_3)_2-CH_3 > -CH(CH_3)-CH_3 > -CH_2 > -CH_3$
$-I_s$ (atrăgător de electroni)	$-F > -Cl > -Br > -I > -OH > -NH_2$ $-C{\equiv}CR > -CH{=}CH_2 > -C_6H_5$ $-NO_2 > -NO > -OH > -OR > -NH_2 > -SH$

Efectul inductiv static crește proporțional cu diferența de electronegativitate. S-a calculat că pentru o diferență de electronegativitate egală cu 1,7 eV, distribuirea electronilor sigma (σ), ca urmare a efectului inductiv static, se face astfel încît legătura între atomii respectivi este 50% covalentă și 50% ionică.

Efectul inductiv dinamic, I_d, reprezintă de asemenea o polarizare a legăturilor covalente simple. El apare ca urmare a acțiunii exercitate de forțele electrice din centrul de reacție (în starea activată a moleculei) asupra unei anumite părți a moleculei. Semnul efectului inductiv dinamic (+ sau —) depinde de necesitățile electronice ale reacției, deoarece deplasările electronice se fac în așa fel încît să favorizeze la maximum reacția care se desfășoară:



Cînd valoarea efectului I_d este mică el poate avea ambele semne; cînd au loc deplasări electronice mai mari, semnul său se definește univoc. În tabelul nr. 6, sînt prezentate principalele grupări de atomi sau atomi individuali ce pot provoca efecte inductive dinamice.

Tabelul nr. 6

Atomi și grupări cu efect inductiv dinamic

Efect	Atomi, grupări de atomi
I_d	$-OH > -OR > -SH > -SR$ $-CH_3 > -NR_2 > -OR$ $-I > -Br > -Cl > -F$

Din compararea datelor din tabelele 5 și 6 rezultă că cele două efecte inductive I_s și I_d tind să varieze în sens invers deoarece aceste interacții electronice sînt legate și de volumul atomului sau grupării cheie.

Efectul inductiv al unui atom sau grupări de atomi se poate evalua experimental prin determinarea tăriei acizilor carboxilici în care s-a introdus și atomul sau gruparea de atomi urmărită. În tabelul nr. 7 sînt reunite cîteva exemple care ilustrează modalitatea de punere în evidență a efectului inductiv.

Tabelul nr. 7

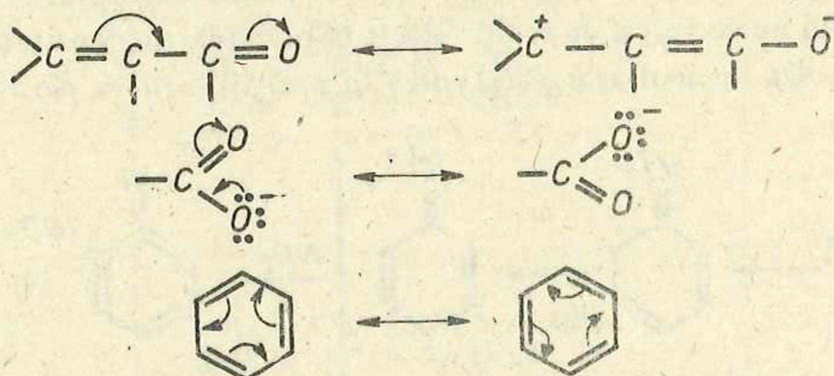
Efectul unor substituenți asupra tăriei acidului acetic

Substituent	Acid	$K_a \cdot 10^5$	Efect
H—	H—CH_2—COOH	1,8	etalon
Cl—	Cl—CH_2—COOH	155	—I apreciabil
F—	F—CH_2—COOH	217	I puternic
CH_3—	CH_3—CH_2—COOH	1,33	+I slab
HO—	HO—CH_2—COOH	11,2	—I mediu
CH_3—CH_2—	CH_3—CH_2—CH_2—COOH	1,55	+I slab
CH_2=CH—	CH_2=CH—CH_2—COOH	4,62	—I scăzut
C_6H_5—	C_6H_5—CH_2—COOH	5,61	—I scăzut

Efectul inductiv, static sau dinamic, joacă un rol important în desfășurarea și dirijarea numeroaselor reacții chimice ale compușilor organici; el determină sensul în care un reactiv, în funcție de polaritatea sa, va ataca molecula organică și prefigurează maniera în care legăturile sigma (σ) se vor scinda în momentul reacției.

1.4.2. EFECTUL ELECTROMER ȘI CONJUGĂRI DE ELECTRONI

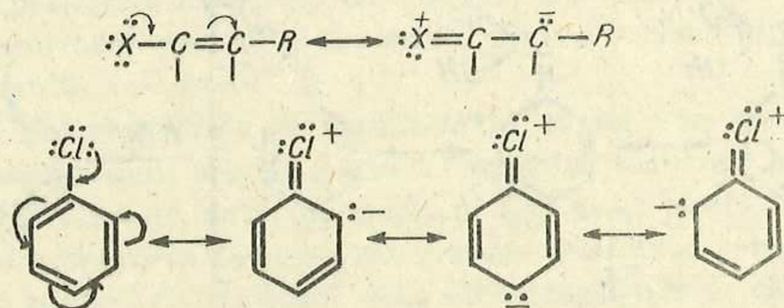
Interacția electronică intramoleculară, în care au loc deplasări ale electronilor pi (π) ai unor legături multiple (duble sau triple) este cunoscută sub denumirea de *efect electromer*. Această deplasare electronică poate avea loc datorită atracției electronilor π de către un anumit atom din moleculă sau datorită posibilității electronilor π de a interacționa (de a se conjuga) cu alți electroni π, σ sau p, din moleculă. Efectul electromer se notează cu simbolul E și se reprezintă grafic prin săgeți curbe, care indică sensul deplasării electronilor π.



Dacă efectul electromer constituie o deplasare permanentă a electronilor π, existentă în starea fundamentală a moleculei, el poartă denumirea de *efect electromer static* și se notează cu simbolul E_s. (Acest tip de efect este adeseori denumit *efect mezomer*, notat cu simbolul M.)

Diferiții atomi sau grupări de atomi cunoscute pot exercita într-o moleculă un efect electromer static respingător de electroni pentru care se folosește simbolul $+E_s$ sau atrăgător de electroni, simbolizat $-E_s$.

Cînd un atom care posedă electroni p (neparticipanți) izolat sau făcînd parte dintr-o grupare funcțională, este legat direct de un atom de carbon aparținînd unei legături duble, el exercită asupra moleculei un efect $+E_s$ (acționează respingător de electroni).

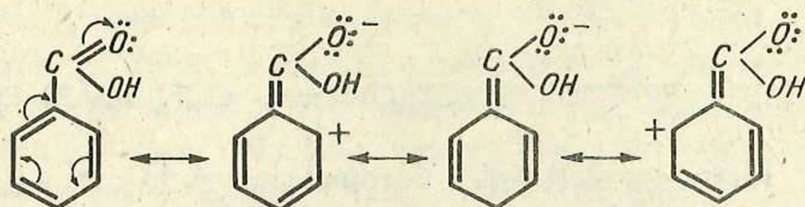


Efect electromer static pozitiv ($+E_s$).

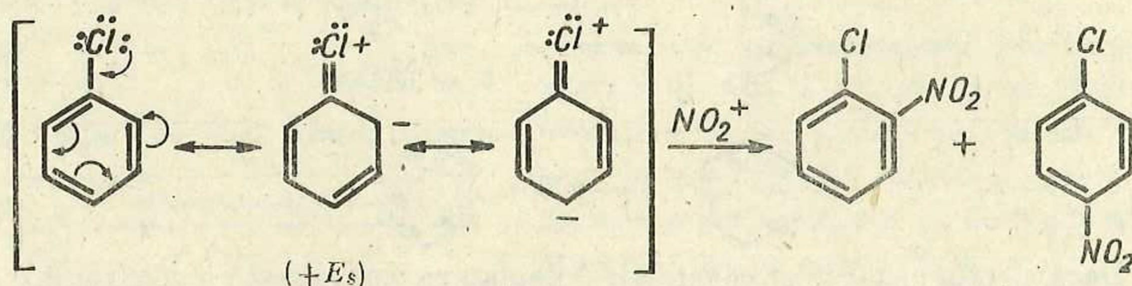
Cînd o grupare funcțională sau un atom participă la o legătură dubl de la capătul unui sistem nesaturat, el provoacă un efect electromer $-E$ atrăgător de electroni.



Efect electromer static negativ (E_s).

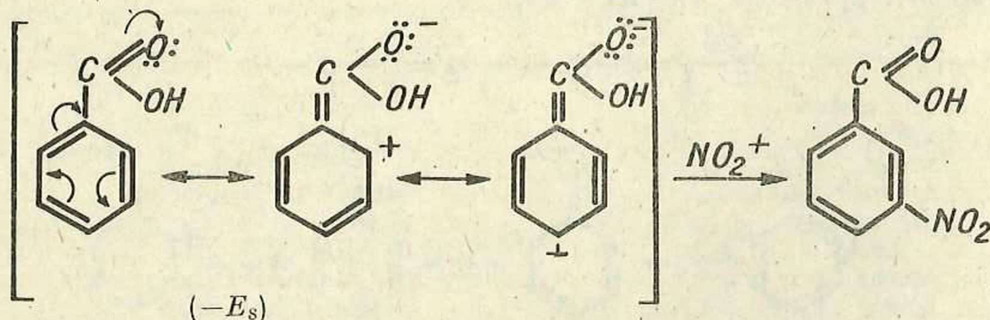


În cazul efectului $+E_s$ are loc o conjugare a electronilor p cu cei π (conju gare $p-\pi$), datorită căreia densitatea electronică scade la atomul sau gru parea care provoacă efectul $+E_s$, și crește la sistemul nesaturat adiacen Consecința o constituie apariția sarcinilor electrice în anumite puncte a moleculei care pot deveni astfel centre de reacție. De exemplu, nitrarea mon clorbenzenului nu se va putea realiza decît în punctele de densitate electroni crescută (—) din nucleul aromatic, adică în pozițiile *orto* și *para* față de clo



($+E_s$)

În cazul efectului $-E_s$ are loc o conjugare a electronilor π ai sistemul nesaturat cu cei ai dublei legături de la atomul sau din gruparea funcționa ce provoacă efectul (conjugare $\pi-\pi$). Consecința o constituie modificar densității electronice a sistemului cu apariția sarcinilor electrice repartiza conform caracterului atrăgător de electroni al substituentului (atomul sa gruparea funcțională). Apariția acestor sarcini pe ansamblul moleculei dete mină comportări univoce ale acesteia în diferite reacții. De exemplu, nitrar acidului benzoic nu se va putea realiza decît în poziția *meta* din nucleul ar matic.



($-E_s$)

Ca o regulă generală, pentru sistemele aromatice, se poate spune că substituenții de ordinul I provoacă în nucleul aromatic un efect $+E_s$, iar cei de ordinul II un efect $-E_s$, efecte care justifică reactivitatea selectivă a diferitelor poziții din nucleul benzenic.

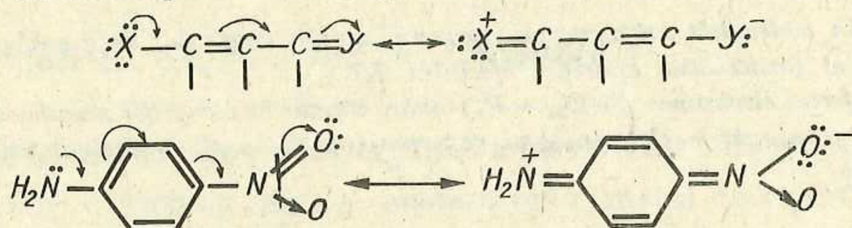
Efectul electromer static, atrăgător sau respingător de electroni, provoacă o polarizare permanentă a moleculei și orientează reacționabilitatea sa chimică. În tabelul nr. 8, sînt prezentate principalele grupări funcționale și atomi capabili să provoace efecte electromere.

Tabelul nr. 8

Atomi și grupări cu efect electromer static

Efect	Atomi, grupări de atomi	Conjugare
$+E_s$	$-O^- > -OR > R_2O^+ -$ $-NR_2 > -NHR > -NH_2$ $-OH > -NH_2 > -NHCOR$ $-F > -Cl > -Br > -I$	p-π
$-E_s$	$=S > =O > =NR > =CR_2$ $-NO_2 > -NO > -COOH$	π-π

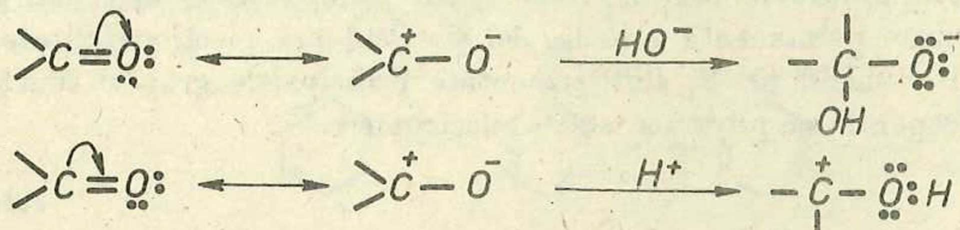
Se cunosc și cazuri (anumite sisteme nesaturate) în care efectele $+E_s$ și $-E_s$ se pot manifesta simultan și se pot combina reciproc. În astfel de molecule au loc ambele tipuri de conjugări electronice și consecința o constituie



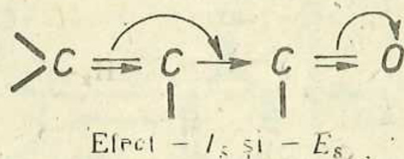
modificarea parțială a însușirilor chimice ale moleculelor. De exemplu, bazicitatea para-nitroanilinei este mai scuzută decît a anilinei (din care cauză se diazotează mult mai greu).

Dacă efectul electromer se manifestă în cursul unei reacții, la cererea directă a reactantului, atunci el are un caracter temporar și este denumit *efect electromer dinamic*, notat cu simbolul E_d. Acest efect, ca și în celelalte cazuri, poate fi provocat de atomi sau grupări de atomi respingătoare de electroni, cînd i se atribuie simbolul $+E_d$ sau atrăgătoare de electroni, cînd se notează cu simbolul $-E_d$.

Efectul E_d se manifestă în același sens cu efectul electromer static, accentuînd polaritatea legăturii asupra căreia se exercită; de exemplu, sub influența efectului E_d provocat de ionul hidroxil sau de un proton, deplasarea dubletului π dintr-o grupare carbonilică poate fi totală:



Deoarece efectul inductiv ($+I$ sau $-I$) este legat de deplasarea electronilor σ, el se poate manifesta independent în orice moleculă saturată în care există posibilitatea polarizării unei legături covalente simple. Efectul electromer, reprezentînd conjugări ale electronilor π, nu se mai poate manifesta independent pentru că în diferitele molecule nesaturate, alături de legăturile formate prin electroni π, apar și legături realizate prin electroni σ; din acest motiv, de obicei, efectul electromer este însoțit și de un efect inductiv:



Efect $-I_s$ și $-E_s$.

În general, la sistemele nesaturate, ca și la cele aromatice, în măsura în care cele două efecte sînt identice ca sens, ele se suprapun și accentuează reactivitatea chimică a moleculelor respective.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *De ce în moleculele unor compuși organici apare momentul de dipol?*
— *Care sînt consecințele apariției efectului I_s?*
— *De ce efectul electromer ($+E_s$, $-E_s$) apare numai în compușii nesaturați?*
— *Ce sînt conjugările electronice și ce consecințe au pentru reactivitatea moleculelor organice?*

Exerciții și probleme

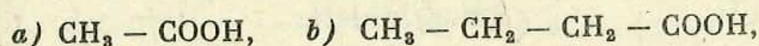
1. Care este relația dintre intensitatea efectului inductiv $-I$ provocat de un atom și locul pe care îl ocupă în sistemul periodic?

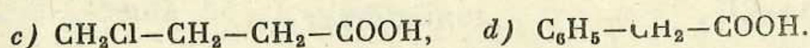
2. Se dau următorii acizi și constantele lor de aciditate:

Acid acetic	CH_3-COOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Acid malonic	$HOOC-CH_2-COOH$	$K_{a_1} = 140 \cdot 10^{-5}$
		$K_{a_2} = 0,22 \cdot 10^{-5}$

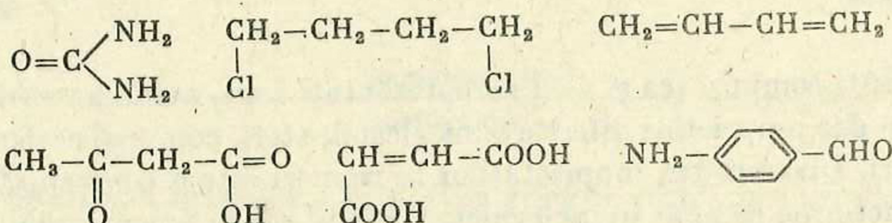
Explicaţi de ce acidul malonic este mai tare decît acidul acetic la prima treaptă de ionizare şi mai slab decît acesta la a doua treaptă de ionizare.

3. Clasificaţi acizii formulaţi mai jos, în ordinea scăderii tăriei lor, ţinînd seama de semnul şi intensitatea efectelor existente:



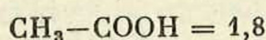


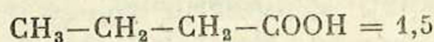
4. Indicaţi prin săgeţi drepte sau curbe efectele electronice existente în moleculele formulate mai jos:

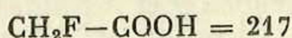


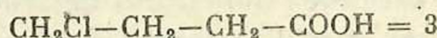
5. Se consideră fenolii de mai jos şi constantele lor de ionizare: fenol: $1,2 \cdot 10^{-10}$; o-nitrofenol: $6,17 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenol: $8,13 \cdot 10^{-5}$; 2,4,6-trinitrofenol: $5,13 \cdot 10^{-1}$. Explicaţi de ce apariţia şi înmulţirea numărului de grupări nitro provoacă o creştere continuă a valorii constantei de ionizare.

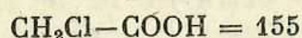
6. Se consideră următorii acizi monocarboxilici şi constantele lor de aciditate ($K_a \cdot 10^5$)

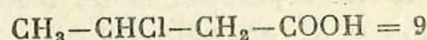


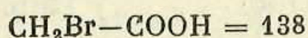


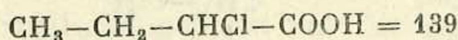


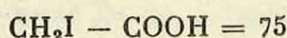












Explicaţi sensul variaţiei valorilor constantelor de aciditate din punctul de vedere al efectelor inductive.

1.5. IZOMERIA COMPUŞILOR ORGANICI

Fenomenul izomeriei compuşilor organici a fost sesizat prima dată în 1823 de către J. von Liebig care a constatat că cianatul de argint şi fulminatul de argint au aceeaşi compoziţie moleculară (AgNCO) dar proprietăţi diferite. F. Wöhler constată acelaşi lucru pentru uree şi cianatul de amoniu (1826), iar J. J. Berzelius propune denumirea de izomerie pentru acest fenomen şi de izomeri pentru substanţele respective (1834).

Se numesc izomeri două sau mai multe substanţe organice care au aceeaşi formulă moleculară (aceeaşi compoziţie) dar care prezintă proprietăţi fizico-chimice diferite. De exemplu, pentru compoziţia exprimată prin formula moleculară C_4H_8O se pot avea în vedere mai multe substanţe, şi anume:

$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	aldehidă butirică (butanal)
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$	metiletilcetonă (butanonă)
$CH_3-O-CH_2-CH=CH_2$	metilalileter
$CH_3-CH_2-O-CH=CH_2$	viniletileter
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-OH$	alcool 2-metilalilic

Toţi aceşti compuşi (ca şi alţii nereprezentaţi aici), avînd aceeaşi compoz ţie (C_4H_8O) dar proprietăţi diferite (sînt alcooli, eteri, compuşi carbonilici etc sînt izomeri. Diversitatea proprietăţilor la izomeri este o consecinţă a deos birilor structurale ce apar în moleculele lor. Din cauza fenomenului izomerie în cazul substanţelor organice stabilirea compoziţiei reprezintă doar un pri pas în cunoaşterea acestora; caracterizarea definitivă a unei astfel de substanţ este realizată numai prin stabilirea structurii sale chimice.

Numărul izomerilor generaţi de o compoziţie dată este legat de gradı de complexitate a compoziţiei: cînd aceasta este simplă (număr mic de atom din specii puţine) numărul izomerilor este foarte redus sau nu apar izomer o dată cu creşterea numărului de atomi componenţi (eventual şi a număruh de specii de atomi) numărul de izomeri poate creşte extraordinar de mul

CH_4O	CH_3-OH	alcool metilic	1 izomer
C_2H_6O	CH_3-CH_2-OH	alcool etilic	2 izomeri
	CH_3-O-CH_3	eter metilic	
C_3H_8O	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	alcool propilic	
	$CH_3-CHOH-CH_3$	alcool izopropilic	3 izomeri
	$CH_3-O-CH_2-CH_3$	metiletileter	

$C_6H_{14}O$ ....25 izomeri
$C_{10}H_{22}O$ ....507 izomeri
$C_{20}H_{42}O$ ....5 622 109 izomeri

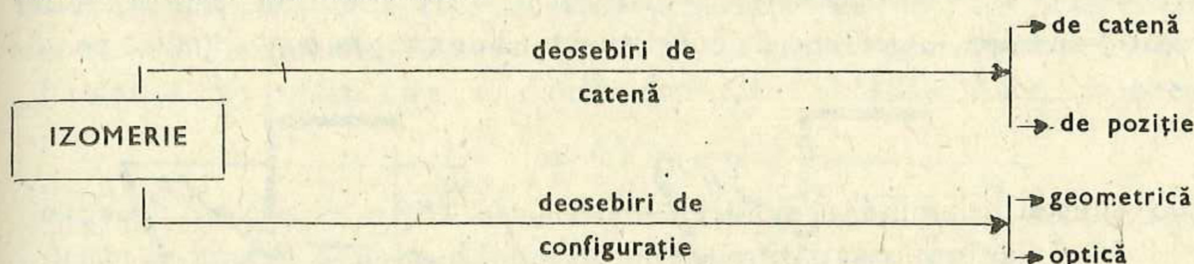
Din aceste exemple decurge o concluzie importantă şi anume: izomeri constituie, între altele, cauza multitudinii, teoretic infinită, de compu organici. Pentru o compoziţie dată se cunosc, la un moment dat, un anumi număr de aranjamente ale atomilor componenţi, corespunzătoare la tot atîte structuri; oricînd se poate descoperi un nou aranjament (dacă permite com plexitatea compoziţiei), respectiv o nouă structură care reprezintă un no compus organic.

În chimia organică apar numeroase tipuri de izomerie deosebite între el prin:

— cauzele specifice care le determină,

— condițiile structurale sau de compoziție necesare,
— consecințele lor.

Clasificarea diferitelor tipuri de izomerie ține seama de sediul deosebirilor structurale dintre izomeri; acesta poate fi localizat în catena de bază a moleculei (deosebiri de catenă) sau la cel puțin unul din atomii de carbon constituenți (deosebiri de configurație). Din acest punct de vedere se folosește următoarea schemă de clasificare:



Aceste tipuri de izomerie nu au același grad de răspîndire printre compușii organici și nici aceeași importanță prin consecințele lor. De aceea, în continuare, se vor lua în discuție numai cîteva tipuri de izomerie.

1.5.1. IZOMERIA GEOMETRICĂ (ETILENICĂ)

Acest tip de izomerie își datorează existența fenomenului de blocare a rotirii libere a doi atomi de carbon uniți prin legătură dublă sau care fac parte dintr-un ciclu plan. În asemenea condiții, în molecula din care fac parte cei doi atomi de carbon uniți direct, apare un plan de referință: în primul caz planul π al legăturii duble, în cel de-al doilea planul ciclului. Față de aceste planuri perechile de substituenți de la cei doi atomi de carbon se dispun rigid în spațiu (fig. 6).

Dacă este asigurată condiția de neidentitate a substituenților aceluiași atom de carbon, adică:

$$a \neq b \quad \text{și} \quad c \neq d$$

și este respectată simultan pentru ambii atomi de carbon, atunci, din motive de simetrie, o pereche de substituenți, respectiv cîte un substituent de la fiecare din cei doi atomi de carbon (*a* și *c* sau *b* și *d*, respectiv *a* și *d* sau *b* și *c*)

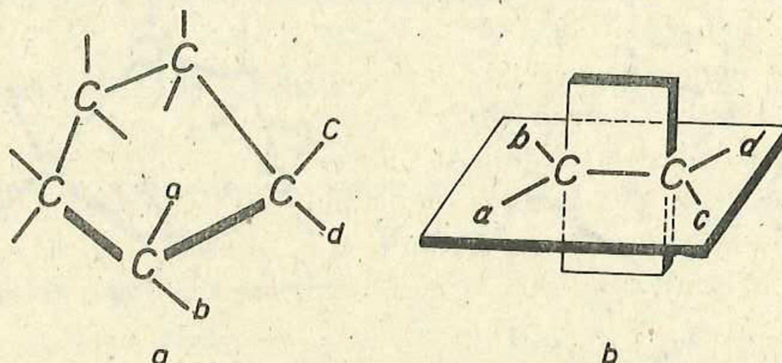


Fig. 6. Condiții structurale de blocare a rotirii libere la doi atomi de carbon legați direct: *a* — apartenența la un ciclu; *b* — apartenența la o legătură dublă.

vor putea avea două dispoziţii spaţiale distincte: de aceeaşi parte a planul de referinţă sau de o parte şi de alta a acestui plan. Aceste două situaţii a fost denumite cu termenii latini corspunzători: *cis* — de aceeaşi parte, *trans* - de o parte şi de alta.

Pentru un caz concret, de exemplu 2-butena, se poate constata că respe tîndu-se condiţia de neidentitate a substituenţilor aceluiaşi atom de carb ($a = CH_3$ şi $b = H$ respectiv $c = CH_3$ şi $d = H$) simultan pentru amb atomi de carbon, o pereche de substituenţi, de exemplu b şi d (adică cei d

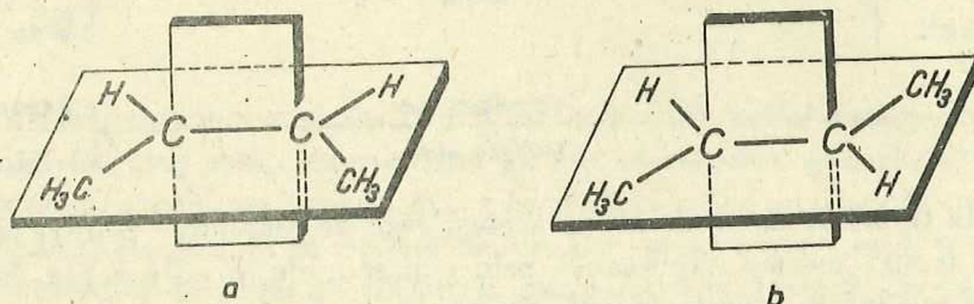
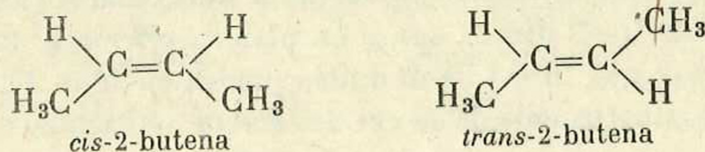


Fig. 7. Schema structurii celor doi izomeri ai 2-butenei:
a — *cis*-2-butenă; *b* — *trans*-2-butenă.

atomi de hidrogen) pot avea numai două dispoziţii spaţiale: *cis* şi *trans* (fig. Simplificat cele două dispoziţii spaţiale ale izomerilor geometrici *cis-trans* 2-butenei se pot reprezenta astfel:



cis-2-butena   *trans*-2-butena

planul de referinţă fiind subînţeles.

Aceeaşi situaţie se întîlneşte şi la derivaţii ciclici; dispoziţia spaţială a substituenţi vecini, faţă de planul ciclului, poate fi *cis* sau *trans*. De exem în cazul 1, 2-diclorciclopentanului, fiind respectate toate condiţiile neces apar cei doi izomeri: *cis* şi *trans* (fig. 8).

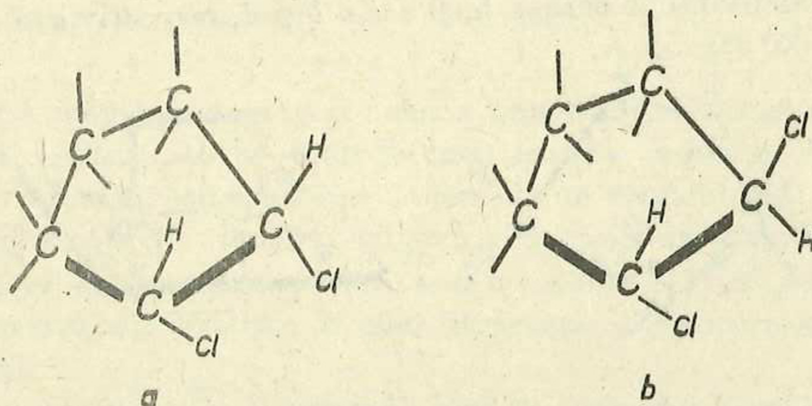
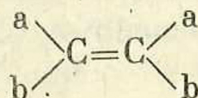


Fig. 8. Schema structurii celor doi izomeri geometrici ai 1,2-diclorciclopentanulu
a — izomer *cis*; *b* — izomer *trans*.

În exemplele de mai sus, ca şi în multe altele întîlnite în studiul chimiei organice, perechea de substituenţi pe care îi poartă un atom de carbon se repetă şi la celălalt, adică se găsesc de fapt în relaţia:



În asemenea situaţie este uşor de ales perechea de substituenţi de referinţă şi de stabilit izomerul *cis* respectiv *trans*. În cazul în care trebuie rezolvată forma cea mai generală a relaţiei de neidentitate a substituenţilor, adică relaţia

$$a \neq b \neq c \neq d$$

alegerea perechii de substituenţi de referinţă şi stabilirea dispoziţiei sale în spaţiu întîmpină serioase dificultăţi, creînd numeroase confuzii.

Pentru rezolvarea unor astfel de probleme s-au elaborat reguli de procedură, bazate pe criterii obiective, care elimină orice confuzie. Acestea sînt următoarele:

— pentru fiecare substituent se stabileşte numărul de ordine (*Z*) al atomului care se leagă direct de atomul de carbon,

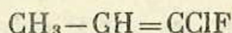
— se stabileşte prioritatea standard a substituenţilor (ordinea descrescătoare a valorilor lui *Z*),

— se aleg ca pereche de referinţă substituenţii cu prioritate minimă de la fiecare atom de carbon,

— dacă aceştia se găsesc la distanţă minimă (respectiv de aceeaşi parte a planului de referinţă), este vorba de izomerul *cis;* pentru evitarea oricăror confuzii denumirea *cis* a fost înlocuită cu simbolul *Z* (de la germanul *zusammen* = împreună).

— dacă aceştia se găsesc la o distanţă maximă (de o parte şi de cealaltă a planului de referinţă), este vorba de izomerul *trans;* din aceleaşi motive ca mai sus, denumirea *trans* a fost înlocuită cu simbolul *E* (de la germanul *entgegen* = opus).

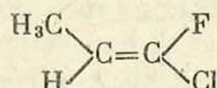
De exemplu, 1,1-clorfluorpropena



$$CH_3-CH=CClF$$

are respectate toate condiţiile pentru a prezenta izomerie geometrică dar nu se pot formula izomerii *cis* şi *trans*. Conform regulilor amintite se va proceda la:

— stabilirea sistemului de substituenţi



— stabilirea lui *Z* pentru fiecare substituent

$$H_3C = 6 \qquad H = 1 \qquad F = 9 \qquad Cl = 17$$

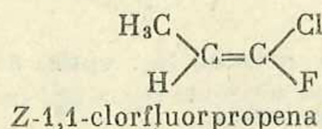
— stabilirea ordinei de prioritate

$$Cl > F, \quad H_3C > H$$

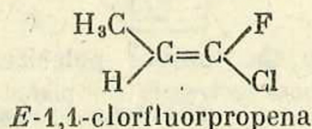
— stabilirea substituenţilor de referinţă

H şi F

— formularea celor doi izomeri



Z-1,1-clorfluorpropena



E-1,1-clorfluorpropena

În aceste condiții nu mai apare nici o ambiguitate și nici o confuzie, motiv pentru car
sistemul $Z - E$ înlocuiește rapid sistemul *cis-trans* care nu poate rezolva decît cazuri simple

Trecerea celor două forme (*cis-trans* sau mai exact $Z - E$) una în alta nu
este total imposibilă, dar ea nu are loc decît în condiții cu totul speciale
Existența acestui tip de izomerie modifică, uneori apreciabil, atît proprietățil
fizice, cît și pe cele chimice.

1.5.2. IZOMERIA OPTICĂ (ENANTIOMERIA)

Acest tip de izomerie este determinat la compușii organici de asimetri
lor moleculară. Este considerată asimetrică o moleculă al cărei model structu
ral spațial nu se suprapune peste imaginea sa în oglindă (obiectul și imagine
sa în oglindă se găsesc în relația de nesuperpozabilitate). Prezența aceste
însușiri la un compus organic oarecare este pusă în evidență prin studiul com
portării sale în lumină polarizată: substanțele care prezintă asimetrie molecu
lară rotesc planul luminii polarizate indiferent de starea de agregare în care s
găsesc. Ele sînt numite, din acest motiv, substanțe *optic active*.

Orice substanță care prezintă activitate optică se găsește întotdeaun
sub forma unei perechi (cel puțin) de structuri numite *antipozi optici* sau *enan
tiomeri*. Deoarece compoziția și proprietățile fizico-chimice sînt riguros iden
tice pentru ambii termeni ai unei perechi de enantiomeri, deosebirea dintre e
se stabilește din comportarea față de lumina polarizată (fig. 9). Enantiomeru
care rotește planul luminii polarizate spre dreapta sau în sensul acelor ceasor
nicului (sens orar) este denumit *dextrogir* și notat cu semnul (+); cel car
rotește planul luminii polarizate spre stînga sau în sens opus acelor unui ceasor
nic (sens antiorar) este denumit *levogir* și notat cu semnul (—). Din valoarea
a unghiului de rotație se calculează pentru substanțele optic active o constantă
[α], numită rotație specifică care, în cazul soluțiilor, este:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc}$$

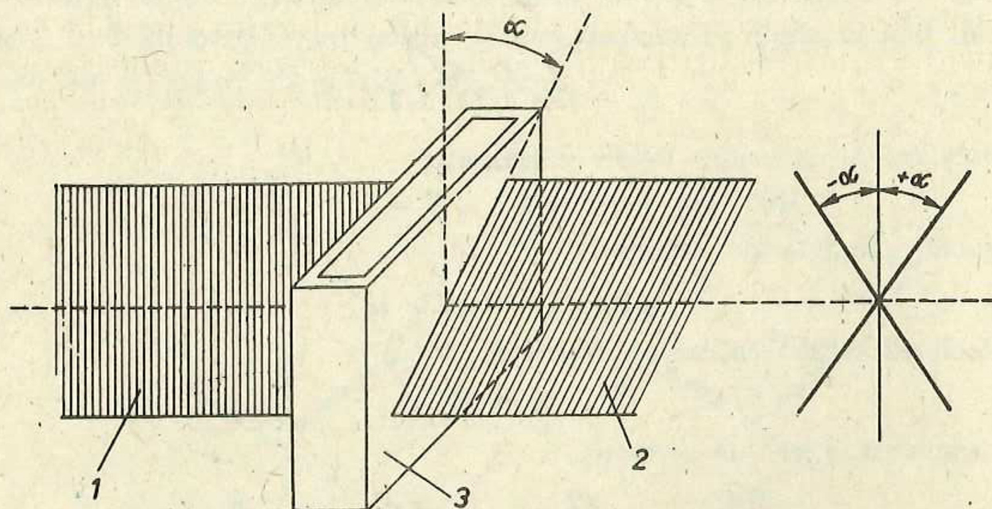


Fig. 9. Rotația luminii polarizate la substanțele optic active:
1 — planul luminii polarizate incidente; *2* — planul luminii polarizate emergente (rotit); *3* — cuva c
soluție; α — unghiul de rotație.

unde l este lungimea stratului de substanță străbătut de lumina polarizată și c este concentrația procentuală a soluției.

Perechea de enantiomeri ai unei substanțe optic active prezintă aceeași putere rotatorie (rotesc cu același unghi planul luminii polarizate) însă de sens opus. Din această cauză amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri este optic inactiv, rotirea planului luminii polarizate fiind compensată reciproc. Un astfel de amestec este numit *racemic* și se notează cu semnul (±). Din punct de vedere structural cei doi enantiomeri (+) și (−) se deosebesc prin *configurația* lor, adică prin ordinea de aranjare a atomilor componenți în ansamblul moleculei. Cele două structuri enantiomorfe, ca urmare a configurațiilor opuse, se comportă între ele ca obiectul și imaginea sa în oglindă: ele nu sînt superpozabile, nici prin translație, nici prin rotație, deoarece sînt simetrice una față de alta în raport cu un plan (oglinda).

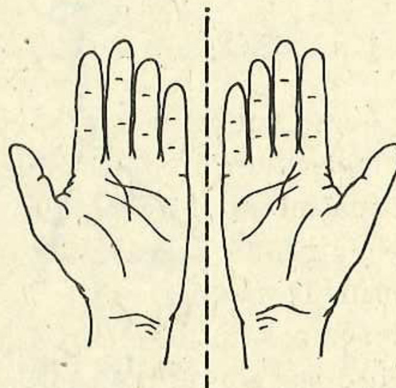


Fig. 10 Cuplu de obiecte enantiomorfe.

Relația de enantiomorfism poate fi ușor înțeleasă folosind cîteva din multiplele exemple macroscopice curente, de exemplu, palma stîngă și cea dreaptă (fig. 10). Dacă una dintre ele este pusă în fața unei oglinzi, în oglindă se va forma imaginea celeilalte. Cele două palme (cea stîngă și cea dreaptă) sînt simetrice între ele în raport cu oglinda dar nu se pot suprapune (nu sînt superpozabile); ele reprezintă structuri asimetrice cu configurații opuse.

După cauzele care determină asimetria moleculară, izomeria optică poate fi de două feluri: izomerie optică cu carbon asimetric și respectiv fără carbon asimetric, primul tip fiind mult mai răspîndit, și deci mult mai important decît cel de-al doilea.

Un atom de carbon este asimetric atunci cînd cele patru valențe ale sale sînt satisfăcute de patru substituenți (atomi sau grupe de atomi) diferiți. Pentru cazul general al unui compus de tipul C a, b, c, d dacă între cei patru substituenți există relația de neidentitate, adică $a \neq b \neq c \neq d$, atunci, datorită structurii tetraedrice a atomului de carbon, rezultă o pereche de aranjamente spațiale (enantiomeri) care se comportă între ele ca obiectul și imaginea sa în oglindă (fig. 11). Cele două aranjamente nu sînt superpozabile,

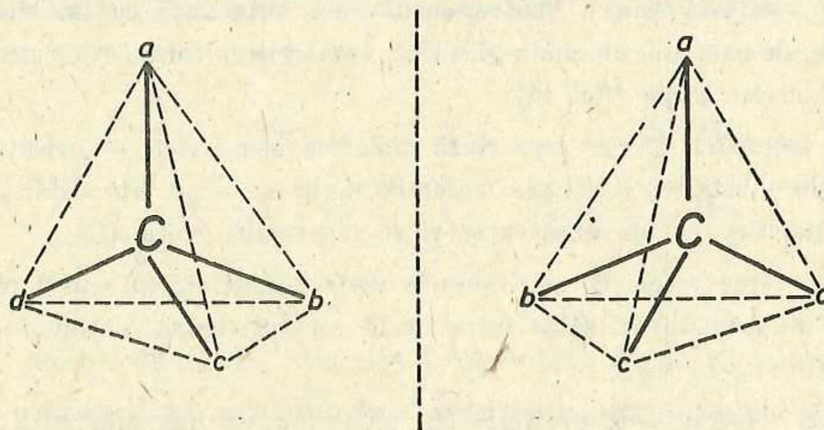


Fig. 11. Atomul de carbon asimetric.

iar atomii de carbon asimetrici au configurațiile inversate. Un aranjament fi enantiomerul dextrogir și celălalt enantiomerul levogir.

Redarea relației de enantiomorfism se face de obicei cu ajutorul modelel structurale și se reprezintă grafic prin intermediul formulelor sterice (fig. 1

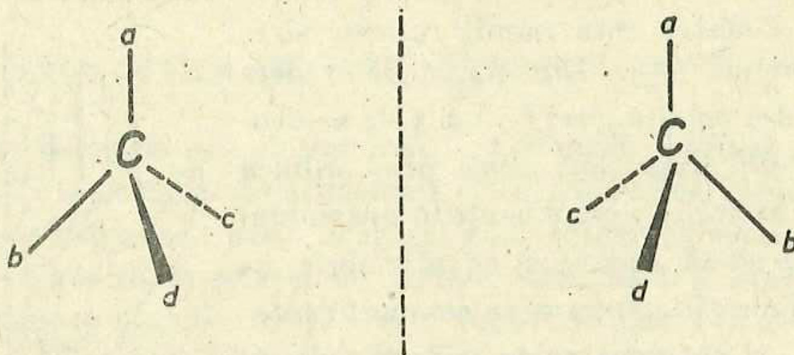


Fig. 12. Pereche de enantiomeri în formulare sterică.
(Substituenții *a* și *b* – în planul hîrtiei, substituentul *c* – în spatele hîrtiei, substituentul *d* – c observator.)

sau al formulelor de proiecție (plane). Trecerea de la modelul structural formula de proiecție rezultă din proiectarea în plan a modelului spațial (fig.1

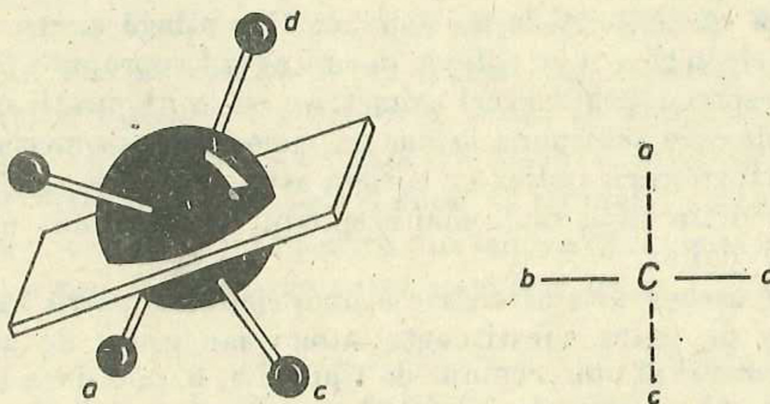


Fig. 13. Proiectarea în plan a structurii spațiale de tip tetraedru.

Pentru ca formula de proiecție să fie corectă ea trebuie elaborată după anumite re (convenția de proiecție Fischer). Pentru cazul unei substanțe cu un singur atom carbon asimetric, de exemplu aldehida glicerică, transcrierea formulei de proiecție cor parcurge următoarele etape (fig. 14):

1) modelul tetraedric (A) ce reprezintă molecula asimetrică, se orientează astfe muchia ce unește substituenții cei mai voluminoși (în cazul de față CHO și CH_2OH se plaseze cît mai departe de observator și se reprezintă grafic (B);

2) imaginea tetraedrului (B) se transcrie perfect simetric în sensul că muchiil unesc perechile de substituenți să se întretaie în centrul figurii, obținîndu-se o forn de proiecție schematizată (C);

3) se transcrie formula de proiecție (D) eliminîndu-se muchiile care nu coresp unor legături chimice.

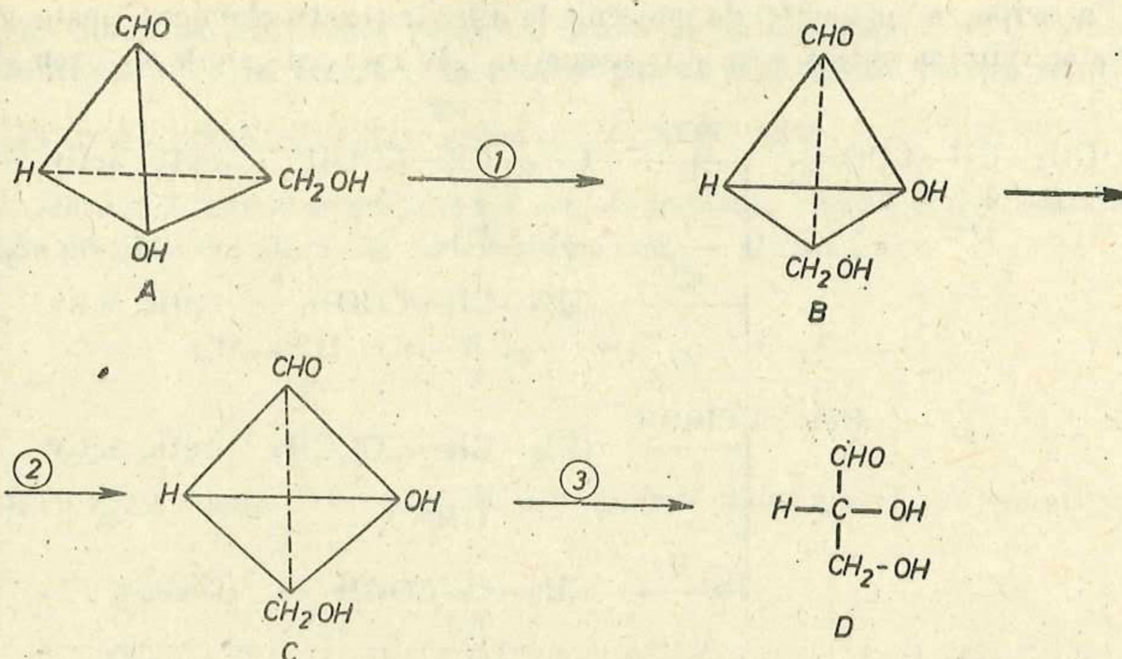
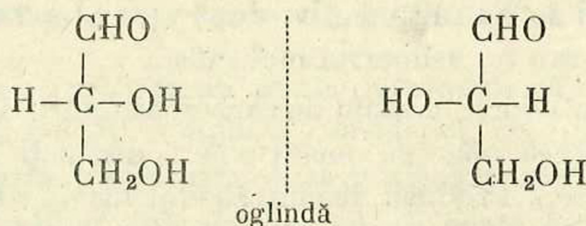
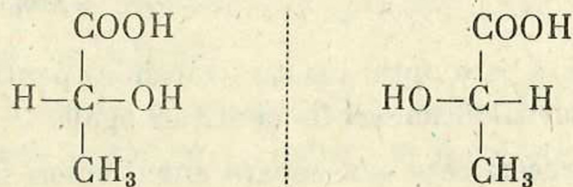


Fig. 14. Etapele trecerii de la modelul structural la formula de proiecţie.

Formulele de proiecţie redau mulţumitor relaţia de enantiomerie — nesuperpozabilitatea obiectului cu imaginea sa în oglindă.

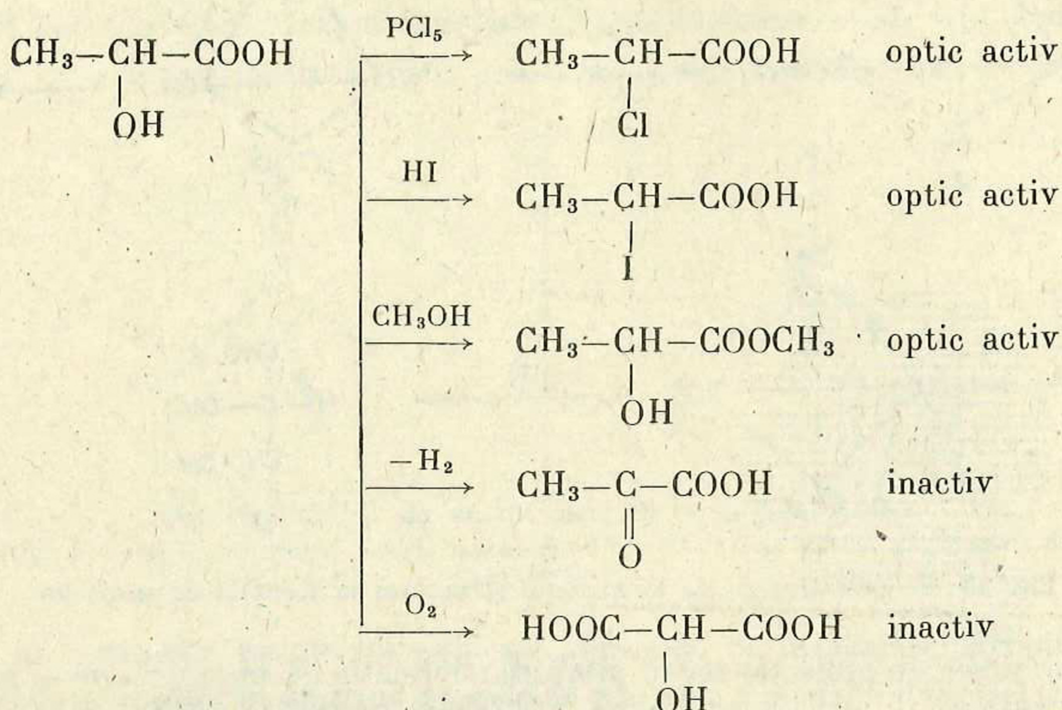


Prezenţa într-o moleculă organică a unui atom de carbon asimetric determină asimetria moleculară şi generează o pereche de enantiomeri, (+) şi (—). De exemplu, în cazul acidului α-hidroxipropionic (lactic) atomul de carbon din poziţia 2 este asimetric avînd cele patru valenţe satisfăcute de patru substituenţi diferiţi: H, CH_3, COOH şi OH; din acest motiv el poate adopta două configuraţii distincte, determinînd existenţa a doi enantiomeri: levogir şi dextrogir:



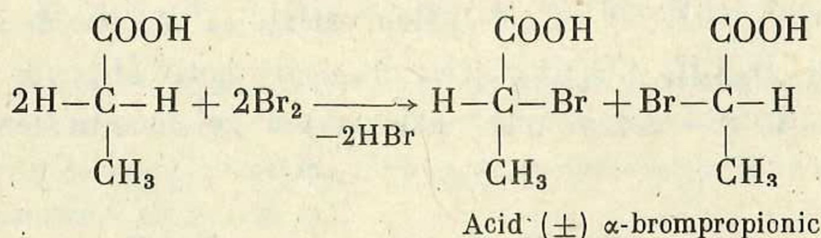
Cei doi enantiomeri au aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice, deosebirea dintre ei reprezentînd-o numai sensul rotaţiei optice. Amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri va fi optic inactiv (amestec racemic).

Participarea unei astfel de molecule la diferite reacții chimice îi poate co
serva activitatea optică, respectiv asimetria, sau i-o poate anula, de exempl



Se obțin compuși activi sau inactivi după cum stereochimia transformă
suferite a conservat sau nu asimetria moleculei.

Compușii optic activi cu un atom de carbon asimetric sînt foarte numero
cei răspîndiți în natură apar ca enantiomeri distincți (de exemplu hid
xiacizi, aminoacizi etc.). Produșii de sinteză sînt însă, în toate cazurile, am
tecuri racemice deoarece probabilitatea formării în timpul reacției a fiecăr
din cei doi enantiomeri este riguros egală. De exemplu, prin bromurarea a
dului propionic se obține acidul α-brompropionic care conține un atom
carbon asimetric:



Acid (±) α-brompropionic

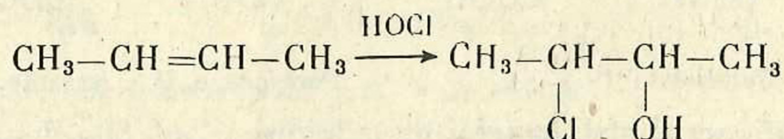
Produsul de sinteză este optic inactiv (racemic) pentru că în timpul re
ției se formează ambii enantiomeri în cantități egale.

Din amestecurile racemice se pot separa enantiomeri folosind așa-numite
metode de dedublare a racemicilor, care pot fi mecanice, fizice sau chimic

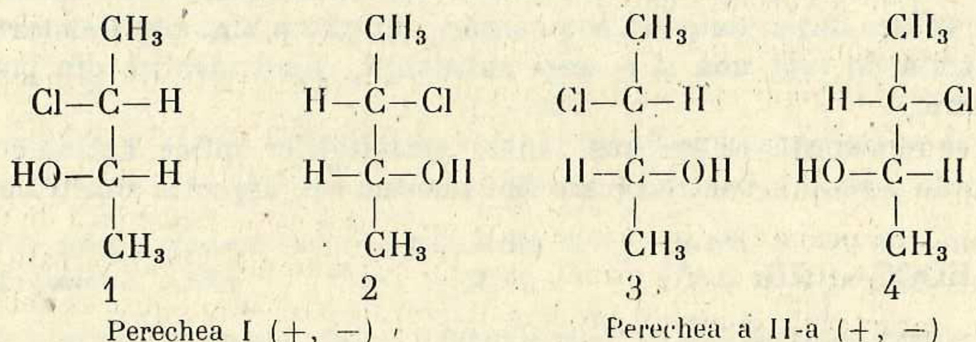
Cînd numărul atomilor de carbon asimetrici dintr-o moleculă crește
mărește corespunzător și numărul enantiomerilor; astfel cînd o molec
are 2 atomi de carbon asimetrici compusul respectiv prezintă patru enant

meri (două perechi); cînd posedă 3 atomi de carbon asimetrici prezintă opt enantiomeri (patru perechi); în general pentru n atomi de carbon asimetrici apar 2^n enantiomeri, adică $\frac{2^n}{2}$ perechi (+) și (−).

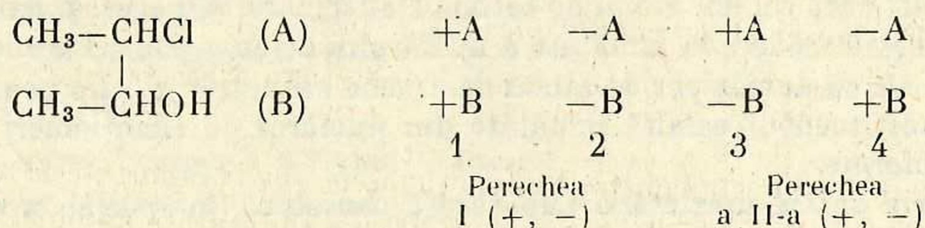
Dacă la 2-butenă se adiționează acid hipocloros, rezultă 3-clor-2-butanolul care prezintă doi atomi de carbon asimetrici, — atomii 2 și 3:



Pentru acest compus sînt posibile următoarele două perechi de enantiomeri:

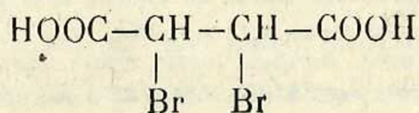


Folosind modele structurale se poate demonstra că acestea sînt singurele configurații posibile pentru compusul considerat. Dacă se notează cu A și B cei doi atomi de carbon asimetrici și se păstrează semnele de rotație optică (+ și −) pentru configurațiile de mai sus, se poate scrie:

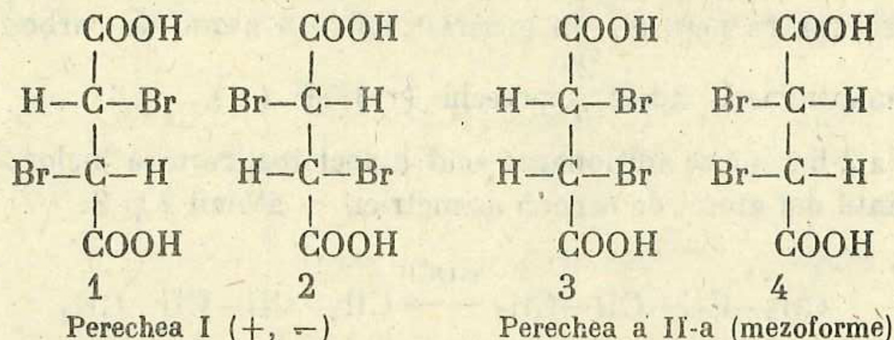


Între cei patru izomeri sterici există următoarele relații: 1 și 2 sînt enantiomeri, 3 și 4 sînt enantiomeri (cele două perechi); 1 sau 2 față de 3 sau 4 sînt diastereoizomeri (izomeri sterici nesuperpozabili, dar între care nu există relația obiect-imagine în oglindă).

În cazul în care la cei doi atomi de carbon asimetrici se găsesc aceiași substituenți, numărul enantiomerilor se reduce la jumătate, de exemplu pentru acidul 2,3-dibromsuccinic



se pot scrie (sau modela) următoarele patru configurații:



Perechea I (+, −) Perechea a II-a (mezoforme)

Cele patru configurații sînt imagini de oglindire, două cîte două; în timp c configurațiile 1 și 2 sînt nesuperpozabile (sînt deci enantiomeri), configurațiil 3 și 4 sînt superpozabile pentru că au un plan de simetrie (planul dus intr atomii de carbon 2 și 3). Aceste ultime două configurații sînt inactive di punct de vedere optic, datorită compensării interne și sînt numite *mezoforme* ele reprezintă de fapt una și aceeași substanță, fiind identice din punct d vedere steric.

Dacă se reprezintă, ca mai sus, tabelul activităților optice, notînd cu A ce doi atomi de carbon asimetrici (care sînt identici sub aspectul substituenților rezultă:

HOOC—CHBr	(A)	+A	−A	+A	−A
HOOC—CHBr	(A)	+A	−A	−A	+A
activitatea optică		→ (+2A)	(−2A)	(0)	(0)
		Pereche (+, −)		Mezoforme	

În general, în cazul compușilor cu doi atomi de carbon asimetrici în mole culă rezultă: a) două perechi de enantiomeri, dacă cei doi atomi de carbo asimetrici sînt deosebiți (au putere rotatorie diferită); b) numai o pereche d enantiomeri dacă cei doi atomi de carbon sînt identici (au aceeași putere rota torie). Această scădere la jumătate a numărului de enantiomeri are loc numa la moleculele cu număr par de atomi de carbon asimetrici și care poartă exac aceiași substituenți, cealaltă jumătate din numărul de enantiomeri fiind d fapt mezoforme.

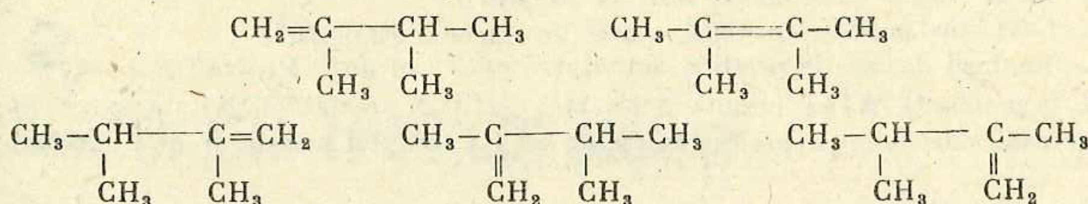
Izomeria optică prezintă o importanță deosebită, în special în domeniu biochimic deoarece multe din procesele biochimice din organismele animal sau vegetale, desfășurîndu-se sub acțiunea stereospecifică a diverselor enzime folosesc sau produc molecule asimetrice sub forma unui singur enantiomer dextrogir sau levogir.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *De ce izomeria este una din cauzele numărului foarte mare de compuși organici*
— *Este posibilă izomeria geometrică la un derivat disubstituit în orto al benzenului Explicații.*
— *Care sînt avantajele folosirii sistemului de notație E-Z pentru izomerii geometrici d tip etilenic?*
— *De ce și cînd apar la unii compuși optic activi mezoforme?*
— *De ce activitatea optică este legată de asimetria moleculară?*

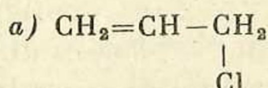
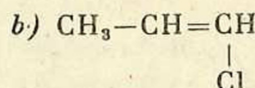
Exerciţii şi probleme

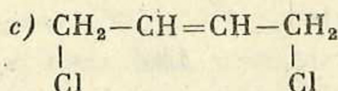
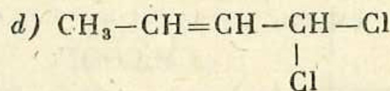
1. Se consideră următoarele structuri:

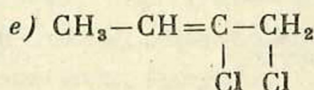
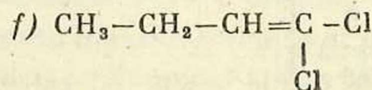


Care dintre ele prezintă izomerie geometrică de tip etilenic?

2. Se compară între ei compuşii cu următoarele structuri:

a)  *b)* 

c)  *d)* 

e)  *f)* 

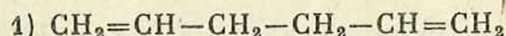
Care dintre aceştia prezintă izomerie geometrică de tip etilenic? Scrieţi structura izomerilor *E-Z* posibili.

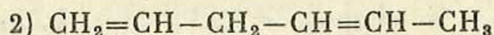
3. Se consideră compusul aciclic cu formula moleculară C_5H_9Cl şi se cere:

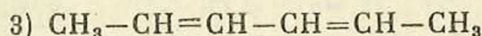
a) Formula tuturor izomerilor geometrici şi optici posibili şi denumirea lor.

b) Ce structură are compusul considerat dacă alcoolul obţinut prin hidroliza sa nu se poate deshidrata pentru a forma o alcadienă?

4. Se consideră următorii trei izomeri de poziţie ai hexadienei:

1) 

2) 

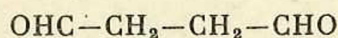
3) 

Să se precizeze:

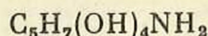
a) Cîţi izomeri geometrici *E-Z* prezintă fiecare?

b) Care este formula lor structurală şi denumirea corectă?

5. Se consideră compuşii izomeri cu formula moleculară $C_4H_3O_2$. Să se arate dacă printre aceştia există izomeri geometrici *E-Z* şi izomeri optici (+, —). Să se indice structura lor. Să se precizeze structura izomerului care după reducere urmată de oxidare menajată formează compusul:



6. Se consideră următorul compus aciclic cu formula moleculară:



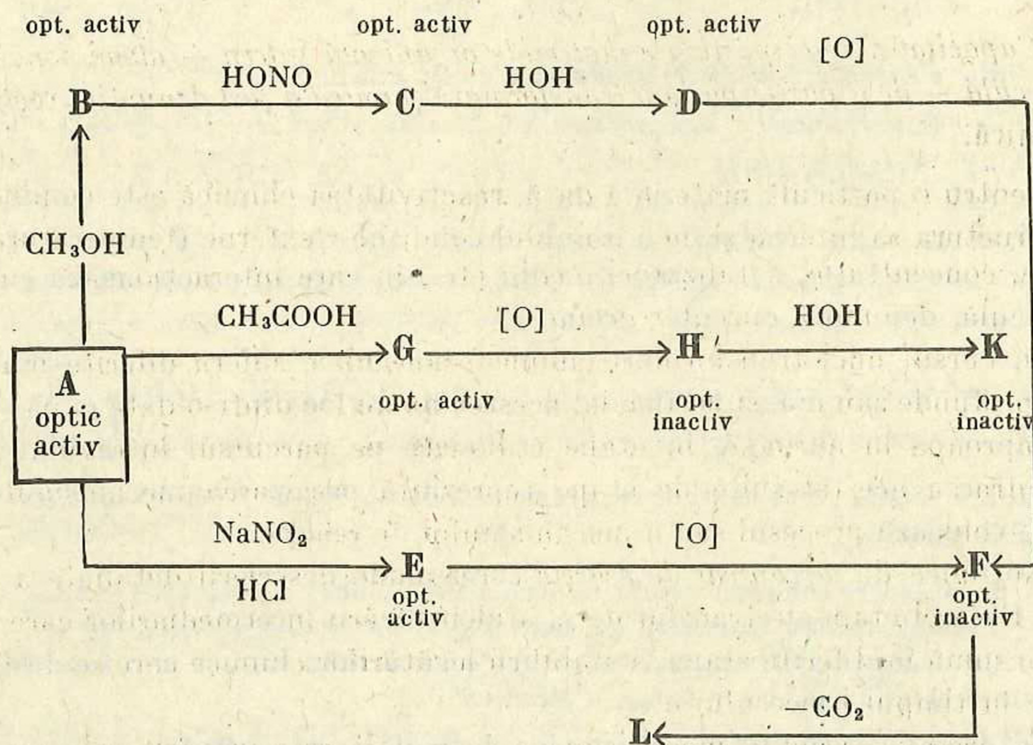
Să se indice:

— Structura izomerului cu cel mai mic număr de atomi de carbon asimetrici.

— Structura izomerului cu cel mai mare număr de atomi de carbon asimetrici.

7. Butena prezintă doi izomeri de poziţie:
1-butena şi 2-butena.
— Ce se obţine prin adiţia HBr la fiecare?
— Care din produşi prezintă atomi de carbon asimetrici?
— Produşii de reacţie prezintă activitate optică sau nu? Motivaţi răspunsurile.

8. O substanţă (A) cu formula moleculară $C_3H_7O_2N$ prezintă activitate optică. Supus unor transformări chimice specifice îşi pierde sau îşi conservă această proprietate şi anum



Ţinînd seama de transformările care au loc, de faptul că substanţa **L** este aldehid acetică, se cere stabilirea formulelor de structură a compuşilor **A, B, C, D, E, F,** **H** şi **K.**

2

REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI

Capacitatea unei particule materiale organizată intern — atom, ion, radical, moleculă — de a participa la o transformare chimică a fost denumită **reactivitate chimică.**

Pentru o particulă materială dată, reactivitatea chimică este condiționată de structura sa internă și de ansamblul condițiilor externe (temperatură, presiune, concentrație, catalizator, mediu etc.) în care interacționează cu o altă particulă, denumită curent *reactant.*

În cursul unei transformări chimice moleculele suferă diferite modificări mai profunde sau mai superficiale; acestea nu au loc dintr-o dată ci pas cu pas, din aproape în aproape, în etape eșalonate pe parcursul întregului proces. Descifrarea acestei suite de etape reprezintă precizarea mecanismului prin care evoluează procesul sau a mecanismului de reacție.

Noțiunea de *mecanism de reacție* corespunde descrierii detaliate a intimității fiecărei etape de transformare, a identificării intermediarilor care apar și se consumă în diferite etape, a stabilirii legăturilor chimice care se desfac și se refac în timpul procesului etc.

În practică, studiul mecanismelor de reacție este urmărit prin cercetarea următoarelor aspecte:

— aspectul energetic (termodinamic) legat de variația energiei moleculelor inițiale, a intermediarilor și a produșilor finali,

— aspectul cinetic referitor la viteza cu care au loc diferitele transformări pe parcursul etapelor procesului,

— aspectul electronic legat de desfacerea unor legături covalente și de refacerea altora,

— aspectul geometric (steric) legat de modificările structurale ale moleculelor participante la reacție.

Deoarece aspectele fizico-chimice (energetice și cinetice) ale reacțiilor chimice au fost studiate în clasa a XI-a, în cele ce urmează se va aborda numai aspectul electronic.

2.1. INTERMEDIARI ÎN REACȚIILE CHIMICE DIN CHIMIA ORGANICĂ

În marea majoritate a reacțiilor chimice la care iau parte compușii organici un prim pas în desfășurarea lor îl constituie desfacerea unor legături covalente din moleculele prezente; în sistem apar astfel fragmente ale moleculelor ini-

țiale, cu o reactivitate mult crescută față de a moleculelor din care provi
Recombinarea acestor fragmente, într-un mod nou împinge reacția chimic
pe făgașul formării produșilor finali, prin stabilirea unor noi legături covalent

În forma cea mai generală, o reacție chimică dintre un compus AB, denumi *substrat*, și un reactiv oarecare XY, denumit *reactant*, poate fi formulat astfel:

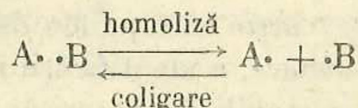


$$AB + XY \longrightarrow AX + BY$$

unde AX și BY sînt *produșii* finali *de reacție* (unul principal, celălalt secundar
Pentru ca fragmentul A din substrat să se combine cu fragmentul X din rea tant trebuie ca cele două tipuri de molecule să elibereze aceste fragmente î sistem, adică să fi participat la un proces de scindare a unor legături chimic

Într-un substrat oarecare, unei legături covalente îi stau la dispoziție dou modalități distincte de scindare: simetrică și nesimetrică, conducînd, fiecar în parte, la principalii intermediari din reacțiile compușilor organici: inter mediarii radicalici sau intermediarii ionici.

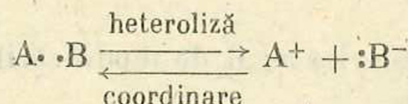
a) *Formarea intermediarilor radicalici* are loc cînd o legătură covalent simplă se scindează simetric; dubletul electronic de legătură, dubletul σ, s desface, cei doi electroni se decuplează repartizîndu-se simetric, fiecare l cîte un fragment:



$$A\cdot\ \cdot B \underset{\text{coligare}}{\overset{\text{homoliză}}{\rightleftarrows}} A\cdot + \cdot B$$

Procesul reprezintă o *scindare homolitică* (sau o *homoliză*) al cărui rezulta îl constituie radicali sau atomi, respectiv fragmente care conțin (la unul di atomii componenți) un orbital monoelectronic. Procesul de recombinare acestor fragmente este numit *coligare*.

b) *Formarea intermediarilor ionici* are loc cînd o legătură covalentă simpl se scindează nesimetric; dubletul electronic de legătură se repartizează integra unuia dintre fragmente; acesta se eliberează cu octet complet, celălalt rămî nînd cu deficit de electroni.

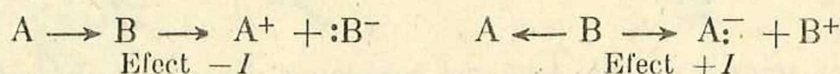


$$A\cdot\ \cdot B \underset{\text{coordinare}}{\overset{\text{heteroliză}}{\rightleftarrows}} A^{+} + :B^{-}$$

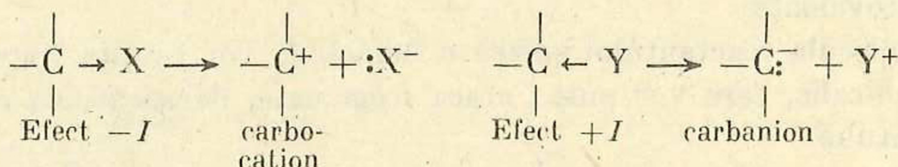
Procesul reprezintă o *scindare heterolitică* (sau o *heteroliză*) și rezultatul său îl constituie apariția unor fragmente cu caracter ionic, motiv pentru care acest tip de scindare mai este denumită și ionică. Unul din fragmente va fi un cation (ion pozitiv) celălalt va fi un anion (ion negativ). Pentru a fi deosebiți de ionii tipici, care au altă origine și alte proprietăți, aceștia au fost numiți *criptoioni*. Procesul de recombinare a criptoionilor cu sarcini opuse este cunoscut sub numele de *coordinare* (un singur fragment pune la dispoziție viitorul dublet de legătură).

În scindările heterolitice, repartizarea nesimetrică a dubletului de legătură către fragmentul A sau către fragmentul B ascultă de interacțiile electronice

din moleculă și anume de efectul inductiv. Cînd fragmentul B are un efect inductiv $-I$ (atrăgător de electroni) fragmentul A va deveni cation; cînd fragmentul B are ca efect inductiv $+I$ (respingător de electroni) fragmentul A devine anion:



În cazul unui compus organic, în care are loc o scindare heterolitică a unei legături simple dintre un atom de carbon și un atom de altă specie, se vor forma, în funcție de semnul efectului inductiv al atomului respectiv (sau grupării de atomi), criptoioni în care sarcina electrică apare la atomul de carbon, denumit curent *carbocation* respectiv *carbanion*.



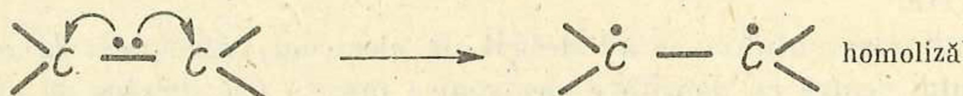
De aceea cunoașterea efectelor inductive din moleculele organice (și desigur și a altor interacții electronice) permite să se prevadă natura fragmentelor ce se vor obține în scindarea heterolitică a unei anume legături covalente, precum și sensul în care va decurge o anumită reacție.

Carbocationii, avînd deficit de electroni, prezintă afinitate pentru anioni sau pentru centre cu densitate electronică ridicată.

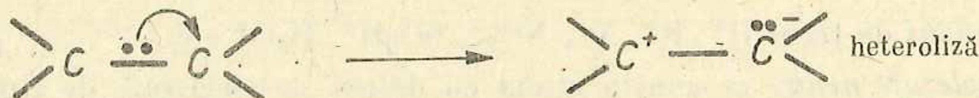
Carbanionii, avînd surplus de electroni, prezintă afinitate pentru cationi sau pentru centre cu densitate electronică scăzută.

În cazul legăturilor covalente multiple, omogene sau eterogene, scindarea se face pe seama dubletului π și decurge în același mod în care are loc homoliza sau heteroliza dubletului σ al legăturii simple.

Prin scindarea homolitică a dubletului π vor rezulta fragmente cu caracter de diradical (atomii legați inițial prin legătura dublă, continuă să rămînă legați prin dubletul σ)



Prin scindarea heterolitică a dubletului π vor rezulta amfioni sau fragmente purtînd, la centre vecine, densități electronice mult diferențiate.



Sensul acestei heterolize va fi determinat, ca și în cazul scindării legăturilor σ, de sensul și intensitatea efectelor electronice manifestate de substituenții de la cei doi atomi de carbon.

În cazul unei legături multiple eterogene, sensul heterolizei (și aici au loc numai heterolize) este determinat de diferența de electronegativitate dintre

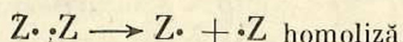
atomii care se leagă, dubletul electronic fiind preluat de atomul cu electro negativitate mai mare.



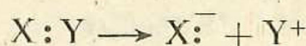
Se înțelege că scindarea unei legături covalente dintr-un substrat nu are lo de la sine ci apare și se desăvîrșește sub influența mediului de reacție, a condi țiilor energetice sau a reactantului care va opera transformarea chimică res pectivă.

Pentru ca reactantul să intervină eficient în transformarea chimică a substratului, trebuie să sufere și el același proces de scindare a unora din legă turile sale covalente.

Cînd molecula reactantului suferă o homoliză, vor rezulta fragmente cu caracter radicalic, care vor putea ataca fragmente, de asemenea radicalice ale substratului.



În cazul unei scindări heterolitice se vor obține fragmente ionice, anion și cationi, ai reactantului:



Anionii reactantului, avînd surplus de electroni, vor ataca în molecula sub stratului centre cu densitate electronică scăzută, eventual nuclee, moti pentru care sînt denumiți *reactanți nucleofili*. Fiind anioni, reactanții nucleofil aduc dubletul de legătură al viitoarei covalențe ce se va realiza cu substratul În general reactanții nucleofili pot fi:

a) *anioni* de tipul X^-, HO^-, NC^-, HS^-, $R-O^-$, R^- etc.,

b) *molecule neutre* posedînd un atom cu dublet electronic neparticipant, d tipul NH_3, H_2O, $R-OH$, $R-O-R$, $R-S-R$ etc.,

c) *molecule ce conțin electroni* π, de tipul alchenelor, cicloalcadienelor arenelor etc.

Cationii reactantului, avînd deficit de electroni, vor ataca în molecul substratului centre cu densitate electronică mărită (cu surplus de electroni motiv pentru care sînt denumiți *reactanți electrofili*. Fiind cationi, reactanți electrofili vor forma noua covalență pe seama electronilor substratului. Î general reactanții electrofili pot fi:

a) *cationi* de tipul H^+, R^+, X^+, NO_2^+, SO_3H^+, H_3O^+ etc.,

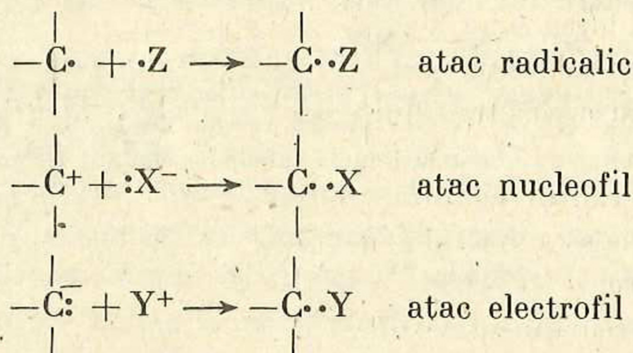
b) *molecule neutre* ce conțin atomi cu deficit de electroni, de tipul BF_3 $AlCl_3$, SO_3 etc.,

c) *molecule ușor polarizabile* de tipul HX, HOX, R—CHO, R—CN etc.

Comparînd posibilitățile de scindare ale substratului cu cele ale reactantului se deduce că, din punctul de vedere al aspectului electronic, o reacție chimică la care participă un compus organic poate decurge printr-un mecanism radi-

calic sau ionic (nucleofil sau electrofil). O sistematizare a acestor posibilități este redată în tabelul nr. 9.

Atacul celor trei tipuri de reactanți asupra substratului se va produce numai în strictă concordanță cu caracterul electronic al acestuia, adică



și dacă aceste concordanțe electronice nu sînt satisfăcute procesul chimic nu se poate desfășura.

Tabelul nr. 9

Scindări de legături covalente și fragmente rezultate

Component	Scindare	Natura fragmentului	Denumirea fragmentului
Substrat	Homoliză	Radicalică	Radical
	Heteroliză	Anionică Cationică	Carbanion Carbocation
Reactant	Homoliză	Radicalică	Reactant radicalic
	Heteroliză	Anionică Cationică	Reactant nucleofil Reactant electrofil

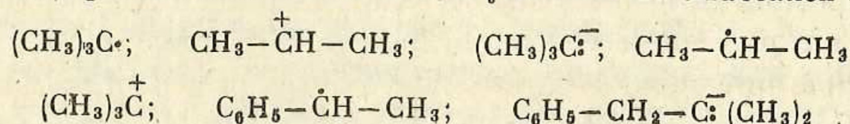
Maniera în care se produce atacul reactantului asupra substratului definește și natura transformării chimice care are loc: reacție radicalică, reacție nucleofilă, reacție electrofilă.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Ce reprezintă scindările legăturilor covalente?*
— *Ce sînt și cum iau naștere intermediarii în reacțiile compușilor organici?*
— *Ce rol poate juca efectul inductiv în scindarea unei legături covalente?*
— *Ce posibilități de scindare a moleculei are un reactant?*
— *De cîte feluri pot fi reactanții? Dați exemple de reactanți din tipurile considerate.*

Exerciții și probleme

1. Identificați printre intermediarii de mai jos starea de carbocation și de radical:



2. Scrieți formula speciilor care rezultă din scindarea homolitică și heterolitică a unei legături C—C din molecula propanului.

3. Ce posibilități de scindare au următorii reactanți: KOH, Cl_2, HNO_3, HCN, NH NH_2Na, CH_3-COCl, HOH, N_2O_4, RCH_2MgX.

4. Grupați următorii reactanți după modul lor de atac: H_3O^+, H_2O, HO^-, Cl **Br^+, $Cl\cdot$, $R-O^-$, SO_3, NO_2^+, NC^-, NH_3.**

5. Se consideră compușii: C_6H_6, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 și reactanții NH_3, HCN, NaOH HBr, Cl_2, H_2SO_4, SO_3, HNO_3, HOH. Ținînd seama de tipurile de scindări posibile moleculele considerate să se indice sistemele substrat-reactant ce pot participa la o tran formare.

6. Care este scindarea reală a legăturii C—H din molecula metanului în condi fotochimice: radicalică, cu formare de carbocation, cu formare de carbanion. Motiva răspunsul.

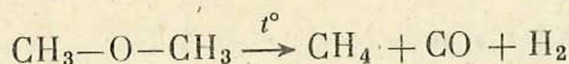
2.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR COMPUȘILOR ORGANICI

Încercarea de a realiza o clasificare unitară a reacțiilor la care pot partici compușii organici a întîmpinat și continuă să întîmpine numeroase dificultăț din cauza multitudinii de aspecte și de posibilități pe care acestea le prezin este dificil de găsit un criteriu unic de clasificare, capabil să includă toa cazurile cunoscute. Din acest motiv clasificarea reacțiilor compușilor organ se face astăzi, simultan, după mai multe criterii, și anume: criteriul tehnolog criteriul cinetic și criteriul mecanismului de reacție.

După criteriul tehnologic, reacțiile organice, denumite generic *procese ch mice fundamentale*, sînt clasificate după natura procesului chimic ce are lo de exemplu: halogenarea, nitrarea, hidrogenarea, alchilarea etc.

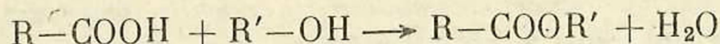
Adoptarea criteriului cinetic în clasificarea reacțiilor organice conduce gruparea lor după molecularitate în:

— reacții monomoleculare, de exemplu descompunerea termică a dimet eterului:



$$CH_3-O-CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_4 + CO + H_2$$

— reacții dimoleculare, de exemplu esterificarea unui acid cu un alcool:



$$R-COOH + R'-OH \longrightarrow R-COOR' + H_2O$$

— reacții trimoleculare, destul de rare.

Un astfel de criteriu, deși are o bază științifică (molecularitatea reacție este lipsit totuși de capacitatea de previziune; astfel, dacă s-a precizat că reacție oarecare este dimoleculară, faptul nu este suficient (deși necesar) pent a ști și ce curs ia reacția și la ce produși conduce.

Un criteriu mai general de clasificare a reacțiilor organice, folosit des prezent, este cel care ține seama de mecanismul reacției.

Privită din acest punct de vedere, varietatea destul de mare a aces reacții se restrînge la următoarele tipuri fundamentale.

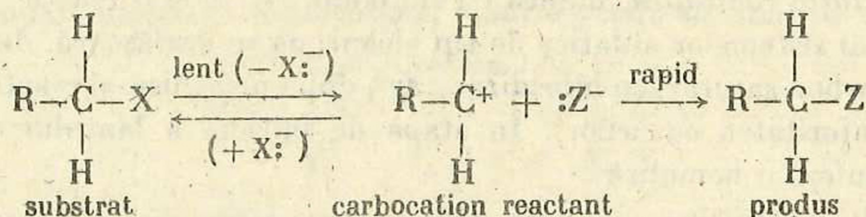
A) **Reacții de substituție**, în care un atom de hidrogen sau o grupare funcțională este înlocuită de un alt atom ori grupare de atomi. De exemplu, hidroliza alcalină a unui derivat halogenat:


$$R{-}X + OH^- \longrightarrow R{-}OH + X^-$$

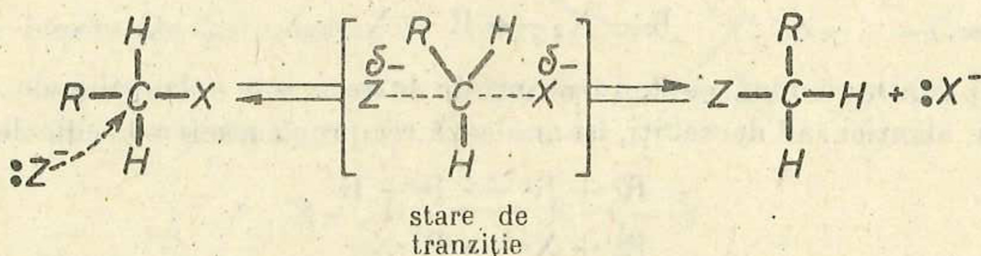
În funcție de mecanismul după care se desfășoară (natura reactantului și a atacului efectuat asupra substratului), reacțiile de substituție pot fi: nucleofile, electrofile sau radicalice.

a) *Substituția nucleofilă* este specifică sistemelor alifatice și mai rar celor aromatice; ea constă din înlocuirea unui substituent, care pleacă cu dubletul electronic de legătură, cu un altul, ce posedă surplus de electroni (reactantul nucleofil), cu care se va realiza noua legătură covalentă. După molecularitatea sa, substituția nucleofilă poate fi monomoleculară, notată cu simbolul SN_1 sau dimoleculară, notată SN_2.

În cazul reacției de tip SN_1 procesul decurge prin intermediul unui carbocation, rezultat în urma heterolizei dintre substrat și substituentul inițial. Carbocationul format se stabilizează rapid pe seama reactantului nucleofil:



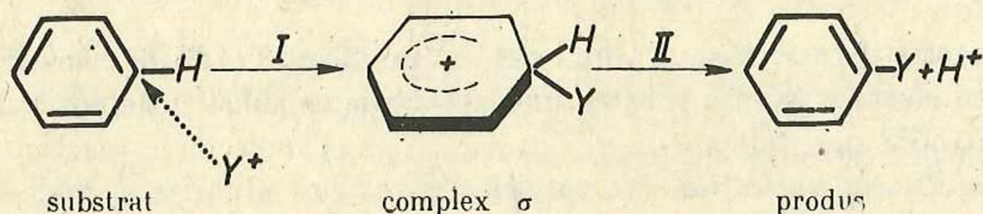
În cazul reacției de tip SN_2, procesul decurge printr-o stare de tranziție de tip complex, reactantul apropiindu-se de substrat la distanța necesară formării legăturii, înainte ca substratul să fi suferit complet heteroliza:



Printre reacțiile de tip SN se pot cita: hidroliza esterilor, a clorurilor acide, a anhidridelor, a amidelor, a derivaților halogenați, esterificarea, topirea alcalină, acilarea, reacțiile derivaților halogenați cu cianuri, amoniac, amine, alcoxizi, fenoxizi, sulfuri etc.

b) *Substituția electrofilă*, notată cu simbolul SE, este o reacție caracteristică, în deosebi, sistemelor aromatice (hidrocarburi sau derivați). Ea se desfășoară în două etape succesive: prima (I) constă din atacul unui reactant electrofil asupra substratului și legarea sa la atomul de carbon atacat; sextetul aromatic se perturbă temporar și se formează o stare de tranziție de tip com-

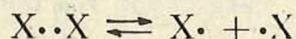
plex σ, cu rol de acid conjugat. Prin cedarea protonului de la centrul de reacți bazei conjugate din mediu, se reface, în a doua etapă (II) a procesului, sexte tul aromatic și rezultă produsul de substituție.



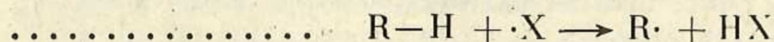
Caracteristic pentru acest tip de reacție este modificarea temporară stării de hibridizare a atomului de carbon atacat care, odată cu perturbare sextetului aromatic, trece de la sp^2 la sp^3 pentru a reveni la sp^2 după eliminare protonului (sau a substituentului inițial).

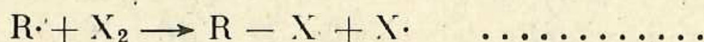
Ca exemple de reacție de tip *SE* se pot cita: nitrarea, halogenarea, sulfc narea, alchilarea, acilarea arenelor, diazotarea aminelor, cuplarea sărurilor d diazoniu, hidroliza și carboxilarea derivaților organomagnezieni, decarboxi larea acizilor etc.

c) *Substituția radicalică*, notată cu simbolul *SR*, este o reacție caracteris tică în special sistemelor alifatice de tip alcani; ea se desfășoară, de obicei, l atomul de carbon saturat, cu hibridizare sp^3, după mecanismul reacțiilor înlăn țuite (în majoritatea cazurilor). În etapa de inițiere a lanțului de reacți reactantul suferă o homoliză:



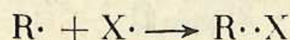
Se formează astfel particule cu caracter radicalic care, în etapa de propagare a lanțului de reacție, atacă molecula substratului.





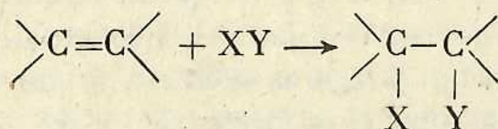
Procesul continuă pînă cînd, în etapa de întrerupere a lanțului de reacți radicalii, identici sau deosebiți, își anulează reciproc caracterul radicalic.





Ca exemple de reacții de tip *SR* se pot aminti: halogenarea, nitrarea, sulfo clorurarea sau oxidarea alcanilor (izoalcanilor, cicloalcanilor) etc.

B) **Reacții de adiție** în care are loc modificarea unei legături covalente d tip π prin înglobarea moleculei unui reactant în molecula unui substrat nesa turat.

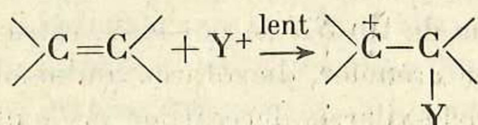


După modul în care decurge modificarea legăturii π, reacțiile de adiție pot fi heterolitice sau homolitice. În cazul adițiilor heterolitice, care pot fi electrofile sau nucleofile, procesele decurg în două etape consecutive, determinate de succesiunea legării celor două fragmente de reactant (X^- și Y^+) la cei doi atomi de carbon ai legă'urii multiple din substrat.

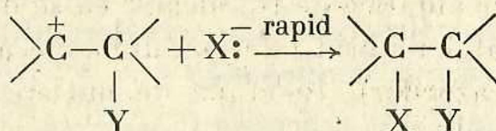
a) *Reacțiile de adiție electrofilă*, notate cu simbolul *AE*, sînt specifice sistemelor nesaturate omogene, adică alchenelor, alchinelor sau derivaților lor. Sub influența mediului de reacție (solvent polar) moleculele reactantului se pot scinda heterolitic:



În prima etapă a procesului, fragmentul electrofil al moleculei de reactant atacă substratul, se fixează la unul din atomii de carbon ai nesaturării și determină transformarea celuilalt atom de carbon într-un carbocation.

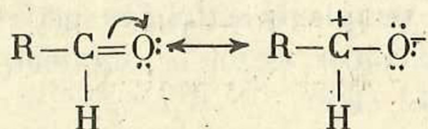


În a doua etapă, printr-un atac electrofil, efectuat de carbocationul format asupra celuilalt fragment de reactant, rezultă produsul final de adiție:

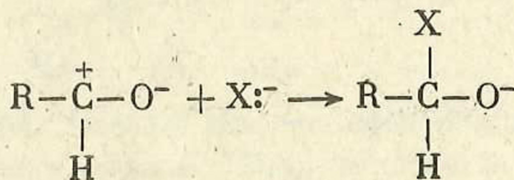


Dintre reacțiile de adiție studiate sînt electrofile adițiile la sistemele nesaturate omogene de: hidracizi, acid sulfuric, apă, acizi carboxilici, halogeni, halogenuri de alchil, acizi hipohalogenoși, ozon, precum și adițiile 1—4 la sisteme conjugate, polimerizarea acidă etc.

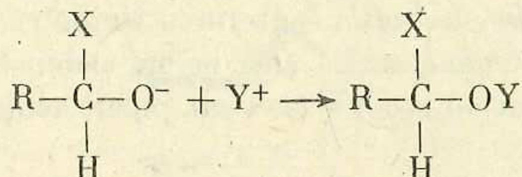
b) *Reacțiile de adiție nucleofilă*, notate cu simbolul *AN*, sînt specifice sistemelor nesaturate heterogene, de tipul: $>C=O$, $>C=N-$, $-C\equiv N$ etc. Datorită caracterului eterogen al nesaturării molecula substratului participă la proces în stare polarizată



Dintre cele două fragmente rezultate la heteroliza reactantului, cel care atacă substratul polarizat va fi fragmentul nucleofil, atacul desfășurîndu-se, în prima etapă, la atomul de carbon



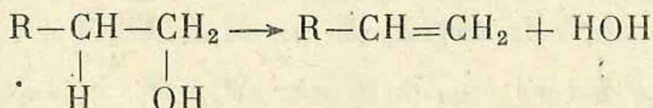
Procesul decurge astfel pentru că starea de anion, cu sarcina la heter atom, este mai stabilă decît starea de carbocation (care s-ar fi format pri atacul fragmentului electrofil al reactantului). În a doua etapă a procesulu prin atacul nucleofil al anionului intermediar asupra celuilalt fragment (reactant, se realizează produsul final de reacție:



Reacții de tip *AN* pot fi: adiția de apă, hidracizi, sulfit acid de sodi acid cianhidric, alcooli, derivați organomagnezieni la compușii carbonilic condensarea cu amine, hidrazină, hidroxilamină, fenoli a compușilor carbor lici; condensarea aldolică (cetolică), hidroliza nitrililor etc.

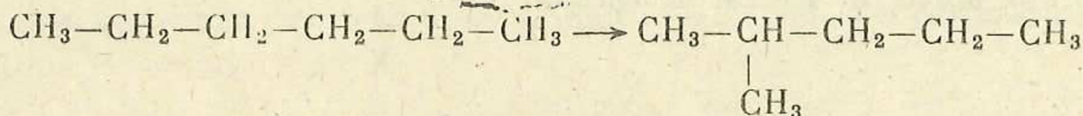
c) Reacțiile de *adiție radicalică*, notate cu simbolul *AR*, sînt specifice sist melor nesaturate omogene; ele decurg prin intermediul unei homolize a dubl tului de electroni π provocată de formarea în sistem a radicalilor sau atomil liberi. Succesiunea etapelor unui astfel de proces este cea specifică mecani mului de reacție înlănțuită, procesul trecînd prin cele trei faze specifice: ir țiere, propagare, întrerupere. Ca exemplu de asemenea reacții se pot cit halogenarea fotochimică a alchenelor sau arenelor, adiția peroxidică a hidrac zilor la alchene, polimerizarea vinilică etc.

C) **Reacții de eliminare** sînt procesele în care se formează o legătură mu tiplă, omogenă sau eterogenă, prin eliminarea intramoleculară, de obicei d poziții învecinate, 1—2, a unei grupări funcționale polare și, în general, a un atom de hidrogen. De exemplu deshidratarea unui alcool cu formarea un alchene:



Ca și celelalte tipuri de reacții și cele de eliminare pot decurge prin mecanis nucleofil, *EN*, electrofil, *EE*, sau radicalic *ER*, în funcție de natura atacul efectuat de reactant. Ca exemple de astfel de reacții se pot cita: deshidratar alcoolilor, a amidelor, a oximelor, a diolilor, eliminarea de hidracid din deriva halogenați, dehidrogenarea etc.

D) **Reacții de transpoziție** care decurg cu schimbarea poziției unor aton grupări funcționale sau radicali în molecula substratului. De exemplu, trar formarea *n*-hexanului în metil-pentan.



La astfel de procese pot participa compuși saturați, nesaturați sau aromati Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, transpozițiile pot fi nucle

file, *TN* (marea lor majoritate), electrofile, *TE* (rare), sau radicalice, *TR* (foarte rare).

Clasificarea reacţiilor compuşilor organici după mecanismul lor reprezintă, de fapt, gruparea diversităţii de reacţii cunoscute, pe baza modului de comportare a substanţelor participante la reacţie în timpul desfăşurării acesteia. De aceea se vor întîlni sub aceeaşi denumire generală reacţii care, cel puţin la prima vedere, nu au nimic comun. De exemplu esterificarea, topirea alcalină, hidroliza amidelor, transformarea derivaţilor halogenaţi în nitrili sînt toate reacţii de substituţie nucleofilă, deoarece comportarea componentelor ce participă la aceste transformări este identică.

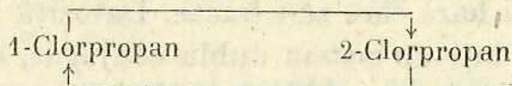
ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Ce criterii pot sta la baza clasificării reacţiilor compuşilor organici?*
— *Cum se clasifică reacţiile compuşilor organici după mecanismul lor?*
— *Ce sînt reacţiile de substituţie şi de cîte feluri pot fi?*
— *Ce sînt reacţiile de adiţie şi de cîte feluri pot fi?*

Exerciţii şi probleme

1. Se consideră substanţele numerotate mai jos cu 1, 2, 3, 4 ca substraturi ale unor reacţii chimice şi cele notate cu a, b, c, d ca reactanţi posibili. 1 = propenă; 2 = 1,2-dicloretan; 3 = alcool benzilic; 4 = aldehidă benzoică şi respectiv a = hidroxid de sodiu; b = cianură de potasiu; c = acid sulfuric; d = acid bromhidric. Să se indice: reacţiile chimice posibile, tipul fiecărei reacţii chimice şi natura produşilor rezultaţi.

2. Se consideră transformarea de mai jos



Să se precizeze: reactanţii necesari, ecuaţiile chimice corespunzătoare, tipul reacţiilor care au loc.

3. Care din reacţiile de mai jos sînt substituţii, adiţii, eliminări sau transpoziţii:

a) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

b) $CH_3{-}CH_2{-}OH + PI_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}I + POI + HI$

c) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2$

d) $C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_3H$

e) $C_6H_6 + 3\ Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$

f) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CH$

g) $CH_3{-}CN + 2\ HOH \longrightarrow CH_3{-}COOH + NH_3$

4. Scrieţi ecuaţia chimică a cîte unei reacţii din fiecare din tipurile cunoscute.

5. Se consideră următoarea reacţie chimică de formare a unui ester:



$$(CH_3)_3C{-}Br + CH_3{-}COOAg \longrightarrow CH_3{-}COOC(CH_3)_3 + AgBr$$

Să se precizeze: tipul reacţiei şi natura atacului.

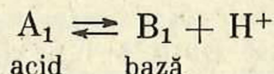
3

ACIZI—BAZE ÎN CHIMIA ORGANICA

Noţiunile de acid şi de bază, cunoscute din clasele anterioare unde au f abordate din punct de vedere al compuşilor anorganici, păstrează acee semnificaţie şi în cazul compuşilor organici unde se vor întîlni însă aspe suplimentare legate, mai ales, de reactivitatea chimică.

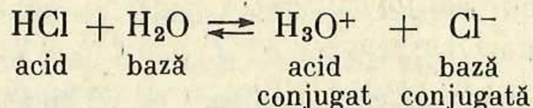
3.1. CONCEPTE MODERNE ASUPRA CARACTERULUI ACID SAU BAZIC

Conform *teoriei protolitice* (Brönsted-Lowry, 1923) acizii sînt de niţi ca substanţe (molecule sau ioni) capabile să cedeze protoni, iar bazele substanţe (molecule sau ioni) capabile să accepte protoni, ceea ce se poa reprezenta prin echilibrul:



$$\underset{\text{acid}}{A_1} \rightleftharpoons \underset{\text{bază}}{B_1} + H^+$$

Pierzînd protonul, acidul trece în baza conjugată, iar baza, acceptînd p tonul, trece în acidul conjugat. Deoarece protonul nu poate exista ca at (ion liber) nici în soluţie apoasă, nici în alt dizolvant, un acid cedează prot numai în prezenţa unei baze care să-i fixeze. Datorită acestui fapt, echilib acid-bază se stabileşte într-un sistem dublu conjugat, care se poate expri de exemplu, pentru ionizarea acidului clorhidric astfel:



$$\underset{\text{acid}}{HCl} + \underset{\text{bază}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acid}\\ \text{conjugat}}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{bază}\\ \text{conjugată}}}{Cl^-}$$

sau, în formă generală, pentru orice proces protolitic:

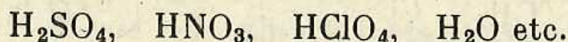


$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

Din ecuaţiile de mai sus se poate observa, în lumina teoriei protolitice unui anumit acid (HCl, respectiv A_1) îi corespunde o bază conjugată da (Cl^-, respectiv B_1) şi, în acelaşi timp, unei anumite baze (H_2O, respectiv B_2) corespunde un acid conjugat dat (H_3O^+ respectiv A_2).

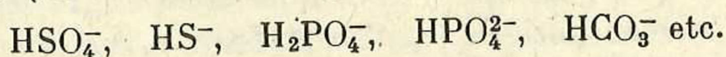
După natura speciilor chimice care intervin în astfel de procese, acizii, şi bazele, pot fi de mai multe tipuri şi anume:

acizi neutri (molecule neutre, fără sarcină electrică):



$$H_2SO_4, \quad HNO_3, \quad HClO_4, \quad H_2O \text{ etc.}$$

acizi anionici (ioni cu sarcină negativă):



$$HSO_4^-,\ HS^-,\ H_2PO_4^-,\ HPO_4^{2-},\ HCO_3^- \text{ etc.}$$

acizi cationici (ioni cu sarcină pozitivă): H_3O^+, NH_4^+

baze neutre: NH_3, NaOH, H_2O etc.

baze anionice: Cl^-, HO^-, HSO_4^-, H_2N^- etc.

baze cationice (rare): $H_2N-NH_3^+$ (ion hidraziniu).

O caracteristică generală a acizilor și a bazelor o constituie tăria lor care este evaluată prin intermediul constantelor de aciditate, K_a, sau de bazicitate, K_b. O mărime folosită pentru caracterizarea mai directă a acestei proprietăți o constituie exponentul de aciditate pK_a, respectiv de bazicitate, pK_b; valoarea sa reprezintă logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate sau de bazicitate, adică:

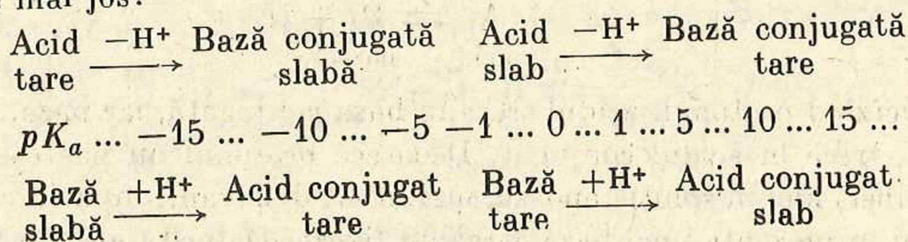
$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b$$

Cele două mărimi sînt unite prin intermediul produsului ionic al apei, K_{H_2O}:

$$K_{H_2O} = (K_a) \cdot (K_b) = 10^{-14} \qquad pK_{H_2O} = 14$$

$$pK_a + pK_b = pK_{H_2O} = 14$$

Legătura dintre valorile pK_a și tăria acizilor sau bazelor poate fi urmărită pe schema de mai jos:



Acid tare $\xrightarrow{-H^+}$ Bază conjugată slabă Acid slab $\xrightarrow{-H^+}$ Bază conjugată tare

pK_a ... −15 ... −10 ... −5 −1 ... 0 ... 1 ... 5 ... 10 ... 15 ...

Bază slabă $\xrightarrow{+H^+}$ Acid conjugat tare Bază tare $\xrightarrow{+H^+}$ Acid conjugat slab

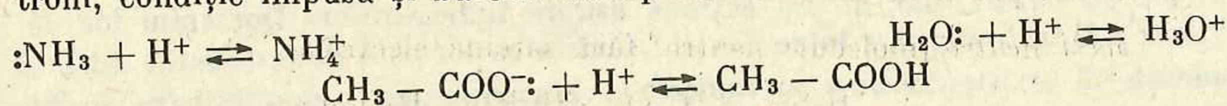
De aici se poate constata că:

— valori pK_a mici corespund acizilor tari (cu baze conjugate slabe) și bazelor slabe (cu acizi conjugați tari);

— valori pK_a mari corespund acizilor slabi (cu baze conjugate tari) și bazelor tari (cu acizi conjugați slabi).

Teoria electronică a acizilor și bazelor (G. N. Lewis, 1923) încearcă să înglobeze în noțiunea de acid, respectiv de bază, și compușii pentru care nu este caracteristic schimbul de protoni; conform acestei teorii, acizii sînt substanțe capabile de a accepta electroni, iar bazele substanțe capabile de a pune la dispoziție electroni.

Toate bazele Brönsted sînt în același timp și baze Lewis, datorită faptului că un proton nu poate fi acceptat (și legat chimic coordinativ) decît de o moleculă care, la unul din atomii săi, dispune de un dublet neparticipant de electroni, condiție impusă și bazelor de tip Lewis.



$$:NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad H_2O: + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

$$CH_3-COO^-: + H^+ \rightleftharpoons CH_3-COOH$$

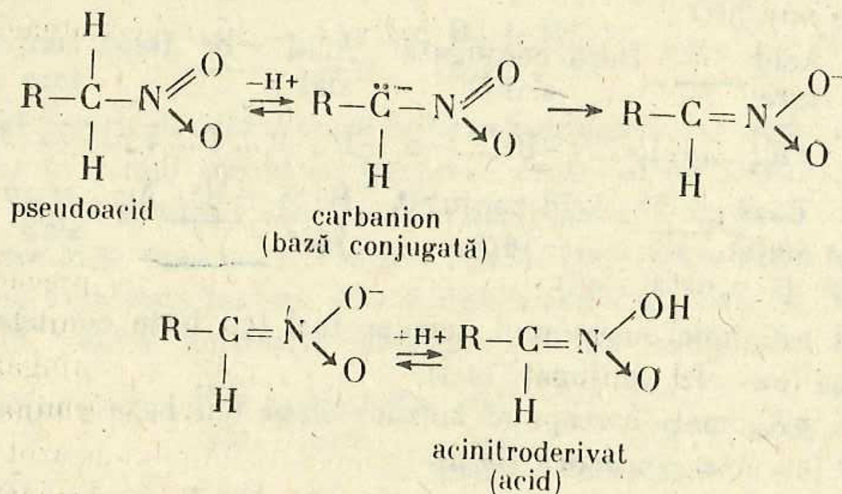
În privința acizilor, cele două teorii se diferențiază în sensul că, definiț electronică nu include acizii de tip Brönsted; în același timp însă, conside acizi molecule cu deficit de electroni, de exemplu: SO_3, BF_3, $AlCl_3$, $FeBr_3$ et sau chiar ioni pozitivi, de exemplu: H^+, Ag^+, Cu^{2+} etc., care pot accep electroni.

Conform acestei teorii, multe reacții din chimia organică, așa cum se v vedea în cele ce urmează, pot fi încadrate în categoria reacțiilor de tip acid-baz

În cazul compușilor organici noțiunea de aciditate, în sensul mobilităț protonice (în concordanță cu definiția Brönsted), este mult mai nuanțat În funcție de valorile exponentului de aciditate, pK_a, la compușii organici s vor întîlni: acizi tipici, pseudoacizi, acizi foarte slabi și subacizi.

Acizii tipici au valori pK_a pînă la 8; ei pot ioniza în soluții apoase, a acțiune asupra indicatorilor, pot fi neutralizați sau esterificați în condiți obișnuite. Reprezentanții acestei categorii sînt acizii carboxilici ca, de exemplu acidul trifluoracetic, CF_3-COOH, ($pK_a = 0{,}33$), acidul formic, $H-COOH$ (3,74), acidul benzoic, C_6H_5-COOH, (4,20), acidul acetic, CH_3-COOH (4,76) etc.

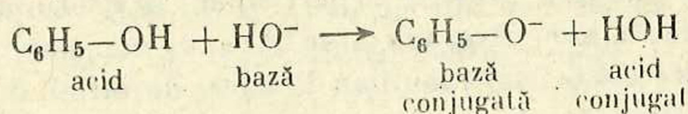
Pseudoacizii sînt compuși organici în care ionizarea antrenează o modificare de structură în care sarcina anionului (bazei conjugate) este delocalizată, ceea ce îi permite stări mezomere. De exemplu, un nitroderivat alifatic primar poate funcționa ca pseudoacid, astfel:



Este de observat că termenul de pseudoacid are în vedere faptul că protonul cedat a fost legat la un atom de carbon (pseudoacid sau C—H acid) și nu la unul de oxigen, azot, sulf etc., ca în acizii obișnuiți. Pseudoacizii se pot neutraliza cu baze, formînd săruri, dar reacțiile respective, deși protolitice, decurg cu viteze mici. Ca reprezentanți se pot cita: dinitrometanul, $O_2N-CH_2-NO_2$ ($pK_a = 3{,}55$), fenilnitrometanul, $C_6H_5-CH_2-NO_2$, (4,65), aldehida malonică, $HOC-CH_2-CHO$, (5,21) etc.

Acizi foarte slabi sînt considerate substanțele organice care pot forma săruri cu bazele, dar nu au acțiune asupra indicatorilor. Domeniul lor de valori pK_a este cuprins între 8—12. Aciditatea lor este determinată, cel mai adesea, de existența unei mezomerii care stabilizează anionul (baza conju-

gată). De exemplu, în cazul fenolului, existența unei conjugări $p-\pi$ poziti-vează oxigenul care, astfel, cedează mai ușor protonul unei baze:


$$\underset{\text{acid}}{C_6H_5-OH} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \longrightarrow \underset{\text{bază conjugată}}{C_6H_5-O^-} + \underset{\text{acid conjugat}}{HOH}$$

Printre acizii foarte slabi pot fi citați: fenolul, C_6H_5-OH, (pK_a = 9,98), alcoolul trifluoretilic, CF_3-CH_2OH (11,42) etc.

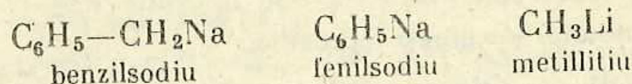
Subacizii, cu valori pK_a cuprinse între 12 și 40, sînt substanțe organice care, deși în medii apoase nu mai prezintă nici o ionizare, pot forma cu unele metale derivați cu comportare de baze foarte tari. Din această categorie fac parte alcoolii, cetonele, unele hidrocarburi etc., ca de exemplu: alcoolul metilic, CH_3-OH (pK_a = 16), alcoolul etilic, CH_3-CH_2OH, (18), fenilacetilena, $C_6H_5-C{\equiv}CH$, (18,5), acetona, $CH_3-CO-CH_3$, (20), acetilena, $CH{\equiv}CH$, (25), toluenul, $C_6H_5-CH_3$, (35), benzenul, C_6H_6, (37), metanul, CH_4, (40) etc.

Această clasificare a acizilor organici conduce la cîteva concluzii, și anume:

— și în cazul acizilor organici criteriul de definire rămîne tot conceptul Brönsted,

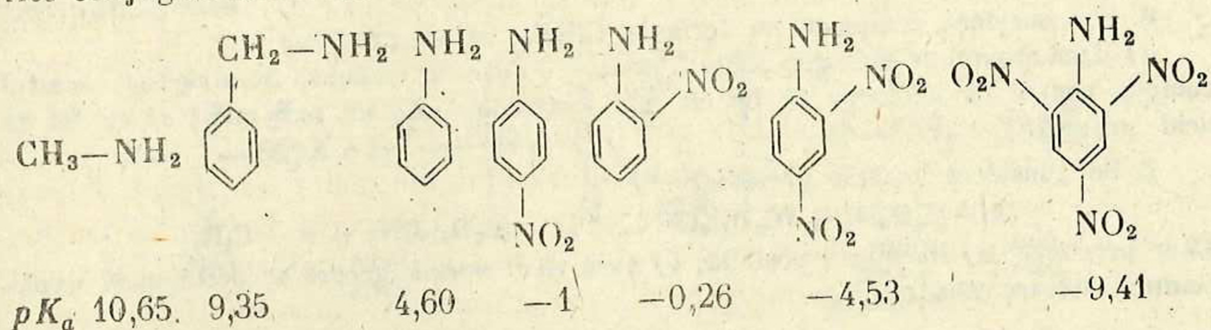
— diversitatea structurală a speciilor acide este aici mult mai mare, comparativ cu acizii minerali,

— considerarea benzenului sau a metanului ca acizi pare un nonsens, dacă se au în vedere **proprietățile generale ale acestor molecule; apartenența** unor astfel de compuși la clasa acizilor se face însă din necesitatea de a înțelege de ce compușii de tipul:


$$\underset{\text{benzilsodiu}}{C_6H_5-CH_2Na} \qquad \underset{\text{fenilsodiu}}{C_6H_5Na} \qquad \underset{\text{metillitiu}}{CH_3Li}$$

ca și alții asemănători, sînt baze foarte tari.

Caracterul bazic al compușilor organici, determinat cu precădere de prezența azotului aminic (cu stare de hibridizare sp^3) în moleculele respective, se încadrează într-o limită de valori pK_a ale acizilor conjugați respectivi cuprinsă în general între —10 și 12. Tăria acestor baze, determinată de disponibilitatea dubletului electronic neparticipant de la atomul de azot de a accepta și de a lega coordinativ un proton, va depinde de fapt de particularitățile structurale ale moleculei respective și de interacțiile acestora cu atomul de azot, centru bazic. De exemplu, implicarea dubletului neparticipant în diferite conjugări diminuează bazicitatea aminei:



pK_a 10,65. 9,35 4,60 —1 —0,26 —4,53 —9,41

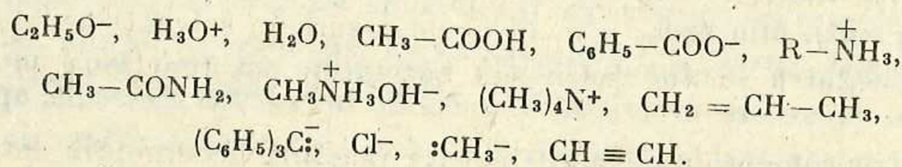
Valorile pK_a fiind ale acizilor conjugați (de tipul BH^+), se înțelege că baza cea mai tare, din cele considerate, va fi cea cu valoarea pK_a cea mai mare, respectiv metilamina, la care dubletul neparticipant al azotului nu este implicat în nici o conjugare; în mod corespunzător baza cea mai slabă, cu valoarea pK_a cea mai mică, este 2,4,6-trinitroanilina la care, de altfel, dubletul electronic neparticipant al atomului de azot aminic este puternic angajat în conjugarea $p - \pi$ cu nucleul aromatic, conjugat la rîndul său, $\pi - \pi$, cu cele trei grupări nitro.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Care sînt principalele tipuri de acizi și de baze?*
— *Care este semnificația noțiunii de acid conjugat și de bază conjugată?*
— *Ce relație există între constanta de aciditate și exponentul de aciditate?*
— *Ce relație există între valorile pK_a și tăria acizilor sau bazelor?*
— *Care sînt tipurile de acizi organici și prin ce se caracterizează?*

Exerciții și probleme

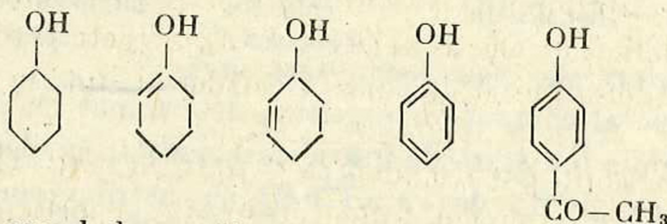
1. Să se indice perechile conjugate ale următoarelor specii chimice:



$C_2H_5O^-$, H_3O^+, H_2O, CH_3-COOH, $C_6H_5-COO^-$, $R-\overset{+}{N}H_3$, CH_3-CONH_2, $CH_3\overset{+}{N}H_3OH^-$, $(CH_3)_4N^+$, $CH_2=CH-CH_3$, $(C_6H_5)_3C\!:^-$, Cl^-, $:CH_3^-$, $CH \equiv CH$.

2. Cum se explică variația de valori pK_a pentru acizii următori: acid fluoracetic 2,58, acid cloracetic 2,86, acid bromacetic 2,96, acid iodacetic 3,18.

3. Se consideră următorii compuși hidroxilici:



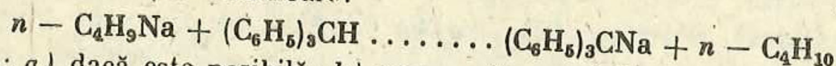
Să se ordoneze în sensul descrescător al tăriei acide.

4. Se consideră cele trei nitroaniline, izomere de poziție: *o*, *m*, *p*. Să se stabilească sensul variației bazicității explicîndu-se aceste variații prin prizma efectelor electromere.

5. S-au preparat următoarele soluții 0,1 molare: 200 ml soluție acid *n*-butiric ($pK_a = 4{,}82$) și 100 ml soluție acid 3-clorbutiric ($pK_a = 4{,}52$). Care dintre ele conține o cantitate mai mare de ioni hidroniu ?

6. Se consideră compusul cu formula C_4HF_9. Să se precizeze:
a) dacă atomul de hidrogen poate fi ionizat; *b)* care ar trebui să fie structura acestui compus pentru ca ionizarea să fie cît mai avansată (pK_a cît mai mic); *c)* ce fel de acid rezultă?

7. Se consideră reacția următoare:



$$n-C_4H_9Na + (C_6H_5)_3CH \ \ldots\ldots\ldots \ (C_6H_5)_3CNa + n-C_4H_{10}$$

Să se precizeze: *a)* dacă este posibilă; *b)* care va fi sensul în care se desfășoară, explicîndu-se fiecare răspuns.

8. Se consideră următoarele procese chimice:

a) $C_6H_5-OH + NaHCO_3$ .... $C_6H_5-ONa + H_2CO_3$

b) $C_6H_5-COOH + NaHCO_3$ .... $C_6H_5-COONa + H_2CO_3$

c) $CH_3-COO^- + H_3O^+$ .... $CH_3-COOH + HOH$

d) $NH_4^+ + H_2O$ .... $NH_3 + H_3O^+$

e) $CH_3-CH_2NH_2 + H_3O^+$ .... $CH_3-CH_2-NH_3^+ + H_2O$

f) $CH_3-NH_2 + C_6H_5-NH_3^+$ .... $CH_3NH_3^+ + C_6H_5-NH_2$

Să se precizeze sensul în care sînt deplasate aceste procese, explicînd cauza deplasării respective.

3.2. ACIZII ȘI BAZELE CA REACTANȚI ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Așa cum s-a discutat mai înainte (vezi cap. 2.1), în reacțiile compușilor organici, reactanții pot fi împărțiți în trei grupe distincte: radicalici, electrofili și nucleofili.

Reactanții radicalici sînt specifici proceselor homolitice care decurg, cel mai adesea, în mediu gazos sau, în unele cazuri, în solvenți nepolari. Datorită caracterului lor ionic, acizii sau bazele nu pot funcționa ca reactanți radicalici.

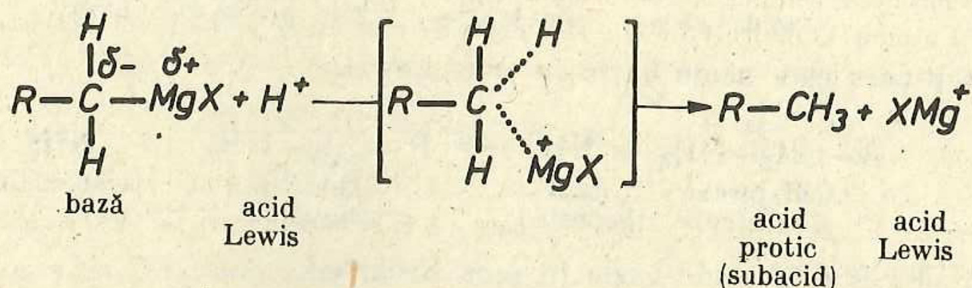
În procesele heterolitice însă, în care reacțiile decurg prin intermediari ionici, reactanții, electrofili sau nucleofili, sînt specii chimice de tip acid sau bază. În acest sens se va observa că:

— reactanții electrofili pot fi cationi (H^+, R^+, NO_2^+ etc.) sau molecule neutre avînd la un atom deficit de electroni (BF_3, $AlCl_3$, SO_3 etc.); toate aceste specii chimice corespund definiției electronice a acizilor și sînt, în acest sens, acizi Lewis;

— reactanții nucleofili pot fi anioni (X^-, HO^-, NC^-, $R-O^-$ etc.) sau molecule neutre avînd la un atom un dublet electronic neparticipant (NH_3, H_2O, $R-NH_2$, $R-OH$ etc.); toate aceste specii chimice sînt baze, în sensul ambelor teorii (Brönsted și Lewis).

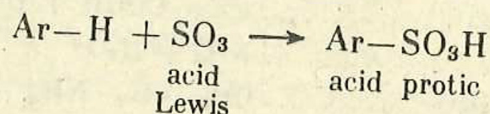
Cîteva exemple, dintre reacțiile cunoscute, pot ajuta la înțelegerea mai directă a acestor constatări.

— Hidroliza derivaților organomagnezieni, cu formarea hidrocarburilor corespunzătoare,



decurge ca un proces acido-bazic, în sens Lewis, și este o reacție de substituție electrofilă, *SE*, la atom de carbon alifatic.

— Transformarea hidrocarburilor aromatice în acizii sulfonici respectivi:



$$Ar-H + SO_3 \longrightarrow Ar-SO_3H$$

are același aspect acido-bazic și este tot o reacție de substituție electrofilă, *SE*, dar la atomul de carbon aromatic.

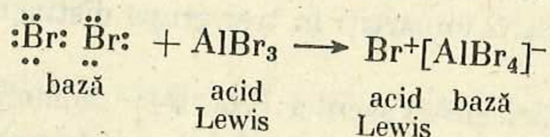
— Nitrarea hidrocarburilor aromatice:



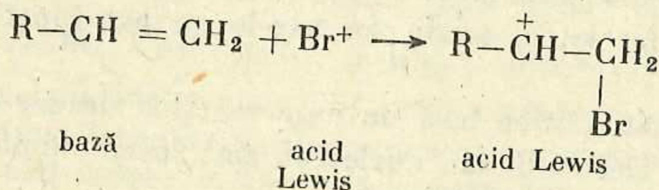
$$Ar-H + NO_2^+ \longrightarrow Ar-NO_2 + H^+$$

este, de asemenea, un proces acido-bazic în sens Lewis și o reacție de tip *SE*, aromatică.

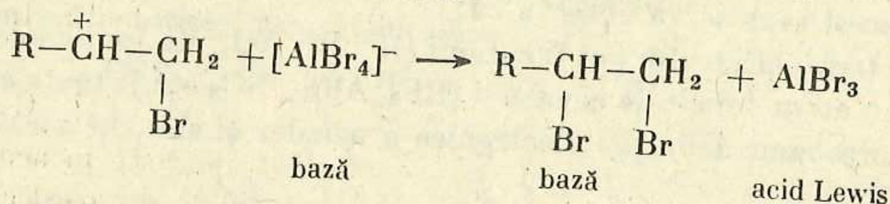
— Adiția halogenilor la alchene, cu formarea derivaților dihalogenați vicinali, reprezintă un proces acido-bazic în sens Lewis:



$$:\ddot{Br}:\ddot{Br}: + AlBr_3 \longrightarrow Br^+[AlBr_4]^-$$



$$R-CH=CH_2 + Br^+ \longrightarrow R-\overset{+}{C}H-CH_2(Br)$$



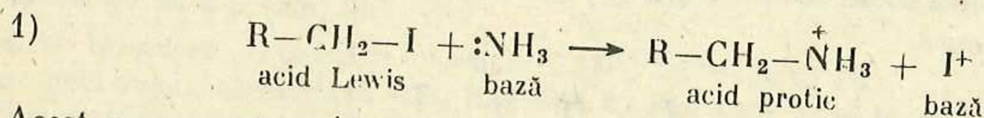
$$R-\overset{+}{C}H-CH_2(Br) + [AlBr_4]^- \longrightarrow R-CH(Br)-CH_2(Br) + AlBr_3$$

și este o reacție de adiție electrofilă, *AE*.

În mod asemănător poate fi exemplificată participarea bazelor, ca reactanți nucleofili, la reacțiile compușilor organici.

— Tratarea derivaților halogenați cu amoniac pentru obținerea aminelor este o reacție de substituție nucleofilă, *SN*, care decurge sub forma a două procese acido-bazice succesive:

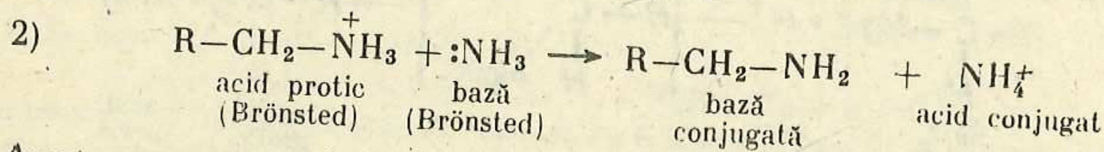
1)



$$R-CH_2-I + :NH_3 \longrightarrow R-CH_2-\overset{+}{N}H_3 + I^-$$

Acest proces este acido-bazic în sens Lewis.

2)



$$R-CH_2-\overset{+}{N}H_3 + :NH_3 \longrightarrow R-CH_2-NH_2 + NH_4^+$$

Acest proces este acido-bazic în sens Brönsted.

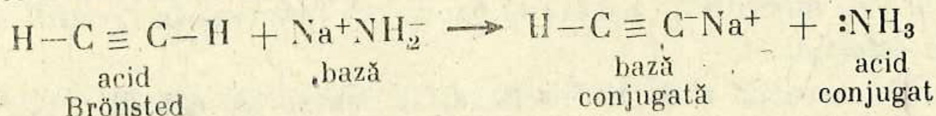
— Hidroliza derivaților halogenați în condiții bazice, reacție de tip S_N,



$$\underset{\text{acid Lewis}}{R-CH_2-X} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \longrightarrow \underset{\text{acid protic}}{R-CH_2-OH} + \underset{\text{bază}}{X^-}$$

confirmă din nou concluzia despre caracterul de reactant nucleofil al bazelor.

— Sinteza acetilurii de sodiu din acetilenă și amidură de sodiu:



$$\underset{\text{acid Brönsted}}{H-C\equiv C-H} + \underset{\text{bază}}{Na^+NH_2^-} \longrightarrow \underset{\text{bază conjugată}}{H-C\equiv C^-Na^+} + \underset{\text{acid conjugat}}{:NH_3}$$

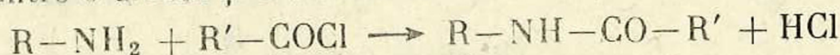
este un proces acido-bazic în sensul teoriei Brönsted.

Ca urmare a caracterului acido-bazic al reacțiilor heterolitice se poate observa că:

— dacă într-o reacție chimică reactantul folosit este un acid Lewis, reacția respectivă decurge electrofil;

— dacă într-o reacție chimică reactantul folosit este o bază (Brönsted sau Lewis), reacția respectivă decurge nucleofil.

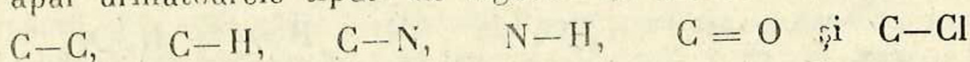
Sînt însă cazuri în care definirea calității de reactant și, respectiv, de substrat, poate întîmpina dificultăți și poate genera unele confuzii. De exemplu, în reacția dintre o amină și o clorură acidă



$$R-NH_2 + R'-COCl \longrightarrow R-NH-CO-R' + HCl$$

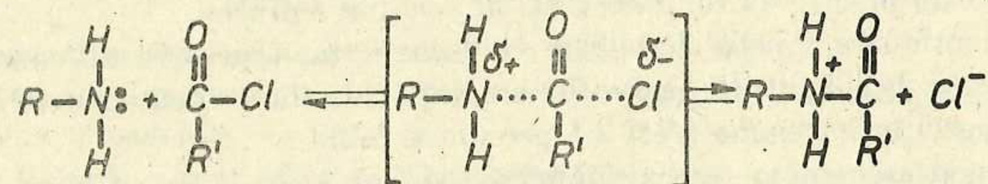
care din cele două specii chimice este reactantul și care substratul? Dacă amina este considerată reactant, procesul este nucleofil; iar dacă se consideră clorura acidă ca reactant, procesul va decurge electrofil.

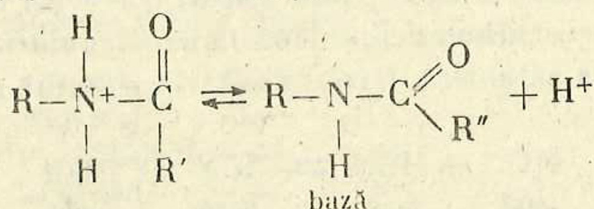
Stabilirea acestor roluri, făcută de obicei prin analogii de reactivitate chimică a componenților respectivi, poate fi realizată folosind o regulă empirică, după care în reacțiile necatalizate rolul de substrat se atribuie speciei chimice care conține cea mai polarizabilă legătură covalentă. În cazul considerat, apar următoarele tipuri de legături covalente:



$$C-C,\quad C-H,\quad C-N,\quad N-H,\quad C=O \;\text{ și }\; C-Cl$$

Ținînd seama de electronegativitatea elementelor angajate în aceste legături (tabelul nr. 4), rolul de substrat va reveni clorurii acide. În acest caz, reactantul fiind amina — o bază — procesul este nucleofil, și anume o substituție nucleofilă:



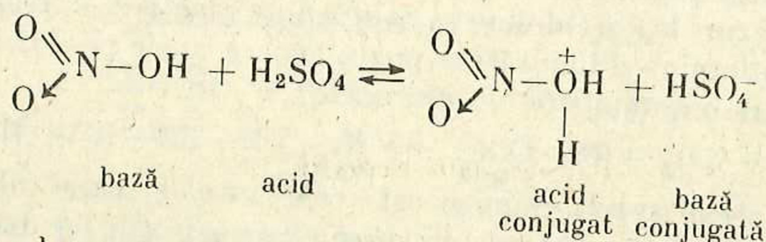


al cărui produs final este o amină acilată.

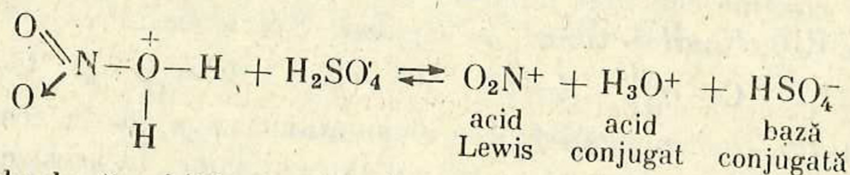
Din aceste motive stabilirea caracterului unei reacţii heterolitice trebui făcută cu multă prudenţă analizînd, cu discernămînt, toate aspectele amintite.

În multe cazuri, în reacţiile organice, acizii sau bazele intervin într-o etapă premergătoare reacţiei chimice propriu-zise şi anume în *etapa catalitică a procesului*. Din acest motiv se poate afirma că, pe lîngă rolul de reactanţi (electrofili sau nucleofili), *acizii sau bazele pot interveni în reacţiile organice şi cu rol de catalizatori*.

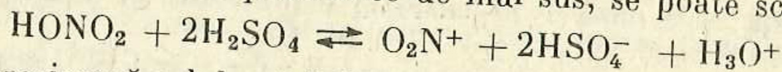
Modul în care un acid, sau o bază, se comportă catalitic într-o reacţie chimică depinde simultan de natura procesului chimic respectiv şi de tăria acidului sau bazei folosite. De exemplu, la reacţia de nitrare a benzenului se foloseşte un amestec de acid azotic concentrat şi acid sulfuric concentrat, aşa-numitul amestec nitrant. Practica a demonstrat că absenţa acidului sulfuric face reacţia impracticabilă, de aici concluzia despre rolul său catalitic. Între cei doi acizi minerali are loc, în etapa denumită catalitică, o reacţie protolitică:



Este uşor de observat că, într-un astfel de caz, acidul azotic ($pK_a = -1,64$) se comportă ca o bază, acceptînd un proton de la acidul sulfuric ($pK_a = -3$). Acidul conjugat format, sub acţiunea aceluiaşi agent catalitic, acidul sulfuric, elimină o moleculă de apă şi generează reactantul electrofil, ionul nitroniu (un acid Lewis):



Reunind cele două echilibre protolitice de mai sus, se poate scrie:



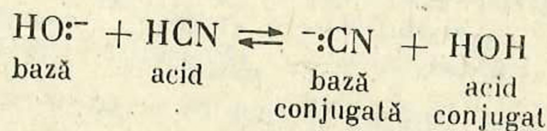
$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons O_2N^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

ecuaţie care precizează rolul catalitic al acidului sulfuric.

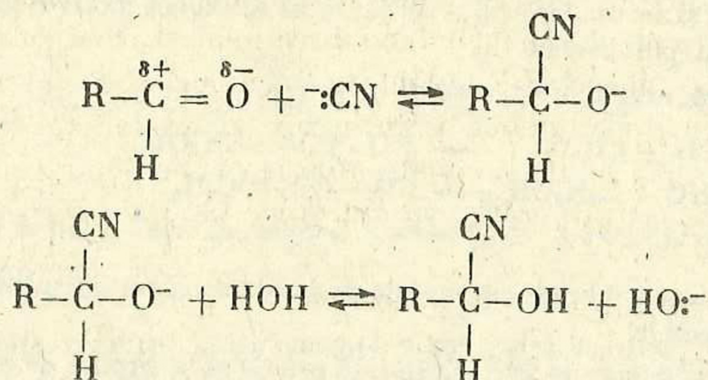
În continuare, reacţia de nitrare va decurge după mecanismul cunoscut al unei reacţii de substituţie electrofilă aromatică, la sfîrşitul căreia catalizatorul se va regăsi în întregime (vezi 2.1 precum şi 5.2).

În mod asemănător trebuie înţeleasă şi comportarea catalitică a bazelor în unele din reacţiile compuşilor organici.

Un exemplu, în acest sens, îl poate constitui reacţia de adiţie a acidului cianhidric la compuşii carbonilici, cu formarea cianhidrinelor, reacţie catalizată bazic. În etapa catalitică, baza folosită transformă acidul cianhidric în ion cianură,



care atacă nucleofil compusul carbonilic:



în etapa finală a reacției regenerîndu-se catalizatorul bazic.

Exemplele de reacții de cataliză omogenă prin acizi sau baze sînt foarte numeroase; din acest motiv la formularea unui mecanism de reacție trebuie să se deosebească cu exactitate etapa catalitică a procesului, de celelalte etape ale sale.

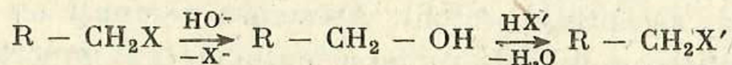
ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Ce specii chimice pot fi reactanții electrofili?*
— *Ce fel de reactanți sînt acizii?*
— *Ce specii chimice pot fi reactanții nucleofili?*
— *Ce fel de reactanți sînt bazele?*
— *De ce o reacție heterolitică reprezintă un sistem acido-bazic?*

Exerciții și probleme

1. Compușii carbonilici, aldehide sau cetone, pot reacționa cu derivații organomagnezieni. Stabiliți natura acido-bazică a partenerilor de reacție și de aici deduceți tipul reacției.

2. Derivații halogenați pot fi transformați în alcoolii respectivi prin hidroliză bazică; alcoolii pot fi transformați în derivați halogenați sub acțiunea unui hidracid:



$$R - CH_2X \xrightarrow[-X^-]{HO^-} R - CH_2 - OH \xrightarrow[-H_2O]{HX'} R - CH_2X'$$

Cum se explică această comportare a celor două tipuri de compuși?

3. Ce fel de reactant este un carbocation? Dar un carbanion? Dați exemple de reacții care justifică răspunsurile.

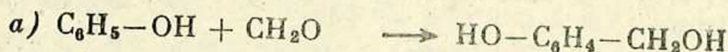
4. Se tratează, separat, etena, acetilena și aldehida acetică cu acid cianhidric. Să se precizeze: *a)* modul în care decurg reacțiile respective; *b)* caracterul acido-bazic al fiecăreia; *c)* tipul reacțiilor respective.

5. Se consideră următoarele sisteme chimice:

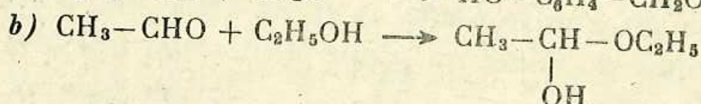
a) $C_6H_5-ONa + CH_3NH_2 \longrightarrow$
b) $CH_3-CHO + NaHSO_3 \longrightarrow$
c) $CH_3-CH_2-OH + CH_3MgI \longrightarrow$
d) $C_2H_5MgBr + C_6H_5-CH_3 \longrightarrow$
e) $C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O \longrightarrow$

Se cere: *a)* să se completeze ecuația chimică pentru reacțiile posibile; *b)* să se precizez tipul acestor reacții și natura lor acido-bazică; *c)* să se explice motivul pentru care celelalt sisteme chimice nu pot evolua.

6. Se consideră următoarele reacții:



a) $C_6H_5-OH + CH_2O \longrightarrow HO-C_6H_4-CH_2OH$

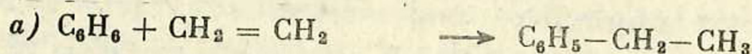


b) $CH_3-CHO + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3-CH(OH)-OC_2H_5$

Să se stabilească, pentru fiecare caz, specia moleculară cu rol de substrat și să se indice tipul reacției respective.

7. Ținînd seama de natura partenerilor de reacție să se explice de ce reacția de esterificare a unui acid cu un alcool nu decurge decît în cataliză acidă, în timp ce reacția inversă, hidroliza esterilor poate decurge atît în cataliză acidă cît și în cataliză bazică.

8. Se consideră următoarele reacții chimice:



a) $C_6H_6 + CH_2=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_3$



b) $R-C\equiv N + HOH \longrightarrow R-COOH + NH_3$



c) $C_6H_5-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2Cl + HCl$



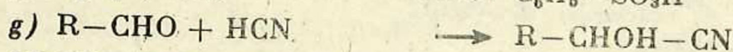
d) $C_6H_5-ONa + CH_3I \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3 + NaI$



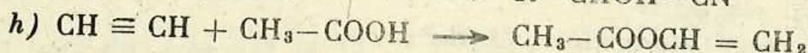
e) $R-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow R-CHBr-CH_2Br$



f) $C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow C_6H_5-SO_3H$



g) $R-CHO + HCN \longrightarrow R-CHOH-CN$



h) $CH\equiv CH + CH_3-COOH \longrightarrow CH_3-COOCH=CH_2$

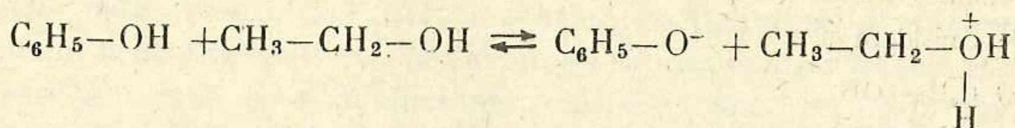
Se cere: *a)* reacțiile catalizate acid; *b)* reacțiile catalizate bazic; *c)* reacțiile catalizate și de acizi și de baze; *d)* tipul catalizatorului; *e)* indicarea speciilor chimice și intermediari conjugați (acizi sau baze) din reacțiile respective.

3.3. AMFOLIȚI ÎN REACȚIILE ORGANICE

Acizii și bazele sînt, așa cum se știe, electroliți cu comportare univocă în echilibrul protolitic. Se cunosc însă și cazuri de substanțe cu caracter de electrolit, care se comportă față de baze ca acizi, cedîndu-le protoni, și față de acizi ca baze, acceptînd protoni. Asemenea compuși au fost denumiți *electroliți amfiprotici* sau *amfoliți*, reprezentantul cel mai important al acestora fiind apa.

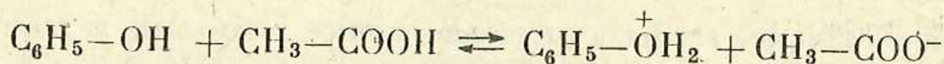
Participarea apei la echilibrele acido-bazice este aproape constantă, apa fiind dizolvantul protic cel mai răspîndit. Dacă se ține seama de faptul că apa este un acid — respectiv o bază — de tărie foarte scăzută, $pK_a = 15{,}7$, speciile sale conjugate vor avea tării ridicate: ionul H_3O^+ este un acid tare, iar ionul HO^- este o bază tare. Aceeași comportare o au și alte substanțe, cum sînt alcoolii, fenolii etc. Prin generalizare, calitatea de amfolit poate fi atribuită oricărui acid (sau bază), situată undeva în scara de valori pK_a. Pentru un compus dat, cu valoare pK_a precizată, compușii cu valori pK_a mai mici sînt acizi și, față de ei, se va comporta ca o bază; compușii cu valori pK_a mai mari sînt baze și, față de ei, se va comporta ca un acid. De exemplu, fenolul (pK_a =

= 9,98) este un acid față de alcoolul etilic (pK_a = 18), căruia îi poate ceda un proton:



$$C_6H_5-OH + CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons C_6H_5-O^- + CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2$$

Fenolul este însă o bază față de acidul acetic (pK_a = 4,76), de la care poate accepta un proton:



$$C_6H_5-OH + CH_3-COOH \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{O}H_2 + CH_3-COO^-$$

Deși generalizabil, în sensul celor de mai sus, termenul de amfolit se atribuie unui grup mai restrîns de compuși, printre care apa este cu mult cel mai important.

Prezența apei în reacțiile organice este legată de cataliza acido-bazică; apa fiind un acid slab, și în același timp o bază slabă, nu va putea declanșa, decît cu greu, reacții ale compușilor organici. Sub formă de acid conjugat (H_3O^+) sau bază conjugată (HO^-) — deci în cataliză acidă sau în cataliză bazică — apa intervine în două feluri de reacții: a) hidratări (denumire improprie) pentru cazul reacțiilor de adiție electrofilă la sisteme nesaturate omogene și *b)* hidrolize (substituții sau adiții nucleofile) cînd scindează legături covalente heterogene (vezi tabelul nr. 11). În ambele cazuri procesele au etape premergătoare, și anume etapele catalitice, care asigură etapelor ulterioare viteze și entalpii de activare convenabile ca valori.

4

NOȚIUNI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Tehnologia chimică studiază procesele chimice industriale și metodele de fabricație cele mai adecvate, pentru transformarea materiilor prime din natură în mijloace de producție și bunuri necesare omului pentru trai. În cadrul dezvoltării generale a industriei chimice, un rol deosebit de important revine industriei chimice organice, care aduce o contribuție esențială la progresul omenirii prin diversitatea și calitățile deosebite ale produselor fabricate: fire și fibre sintetice, coloranți, medicamente, detergenți, materiale plastice, elastomeri etc.

4.1. PROCES TEHNOLOGIC

Prin *proces tehnologic* se înțelege procesul de transformare a materiilor prime în produse intermediare sau finite, cu ajutorul operațiilor unitare și al proceselor chimice fundamentale.

Operațiile unitare sînt procese fizice de prelucrare a materiei prime fără schimbarea compoziției sau naturii sale chimice; asemenea procese sînt: zdrobirea, sortarea, distilarea, cristalizarea, extracția, absorbția etc.

Procesele chimice fundamentale reprezintă totalitatea reacțiilor cunoscute, cu ajutorul cărora materiile prime sînt transformate în produse cu altă compoziție, cu altă structură chimică și deci cu alte proprietăți. Astfel de procese sînt: halogenarea, nitrarea, sulfonarea, hidrogenarea, oxidarea etc.

Drumul urmat de materia primă de la intrarea și pînă la ieșirea din fabrică, sub formă de produs finit, semifabricat sau deșeu, constituie *fluxul tehnologic.* Dacă din fluxul tehnologic se exclud locurile în care nu au loc procese chimice sau fizice, se obține o schemă a procesului tehnologic, numită *schemă tehnologică.* Schema tehnologică poate fi prezentată grafic în două moduri, în funcție de scopul urmărit.

Pentru a indica succesiunea de operații din procesul tehnologic se folosește o *schemă de operații.* În acest caz, fiecare operație este reprezentată în grafic, de obicei printr-un dreptunghi, în care se trece denumirea operației, iar substanțele implicate sînt menționate în dreapta sau în stînga dreptunghiului, prin indicarea denumirii sau formulei chimice, completată eventual cu concentrația respectivă, temperatura sau alte caracteristici. Între operații și substanțe se stabilesc legături prin linii drepte cu săgeți.

În figura 15 este prezentată, ca exemplu, o parte din schema de operații care se efectuează la nitrarea benzenului. Schema este parțială întrucît nu cuprinde toate operațiile. Astfel, în schemă nu figurează: purificarea nitrobenzenului brut prin distilare, prelucrarea acidului epuizat în vederea reutilizării sale la o nouă șarjă, prelucrarea soluțiilor apoase rezultate din spălări, pentru recuperarea nitrobenzenului din ele etc.

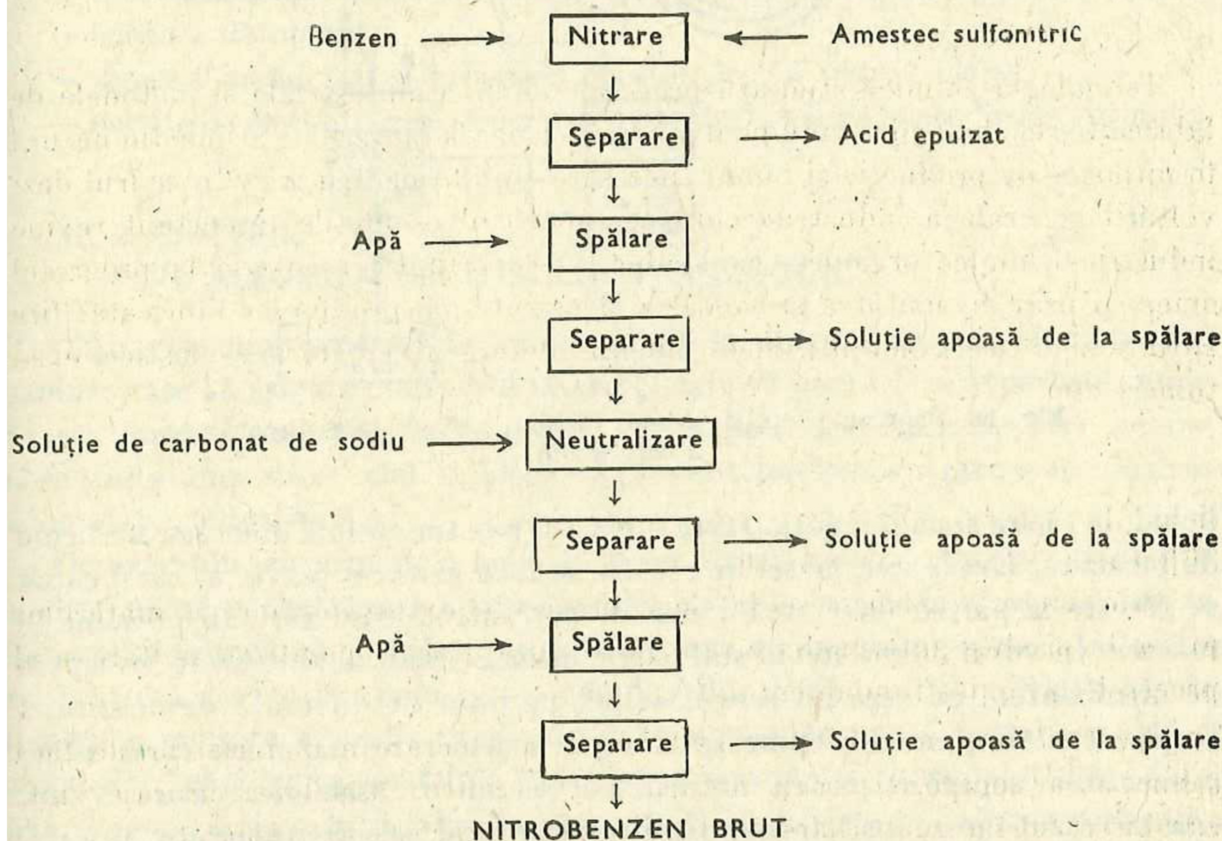


Fig. 15. Schema de operații la fabricarea nitrobenzenului.

Pentru a arăta structura instalației se folosește o *schemă a instalației* care cuprinde, respectînd succesiunea operațiilor, utilajele în care se produc procesele chimice și fizice respective. Reprezentarea grafică a utilajelor se face prin simboluri sau semne convenționale, care sugerează uneori forma și funcțiile acestora (vezi tabelul de la sfîrșitul manualului).

Utilajele pot fi *reactoare chimice*, în care au loc procese chimice, sau *aparate* în care se realizează numai operații fizice.

În schema instalației utilajele trebuie să fie astfel figurate, încît să se respecte aproximativ poziția lor reciprocă pe verticală, iar legăturile dintre ele se fac tot prin linii drepte prevăzute cu săgeți.

În figura 16 este prezentată, ca exemplu, schema parțială a unei instalații de nitrare discontinuă a benzenului, care corespunde schemei de operații din figura 15.

Reactorul de nitrare 1, așa după cum sugerează semnul său convențional, este prevăzut cu un agitator, cu o serpentină interioară prin care circulă un

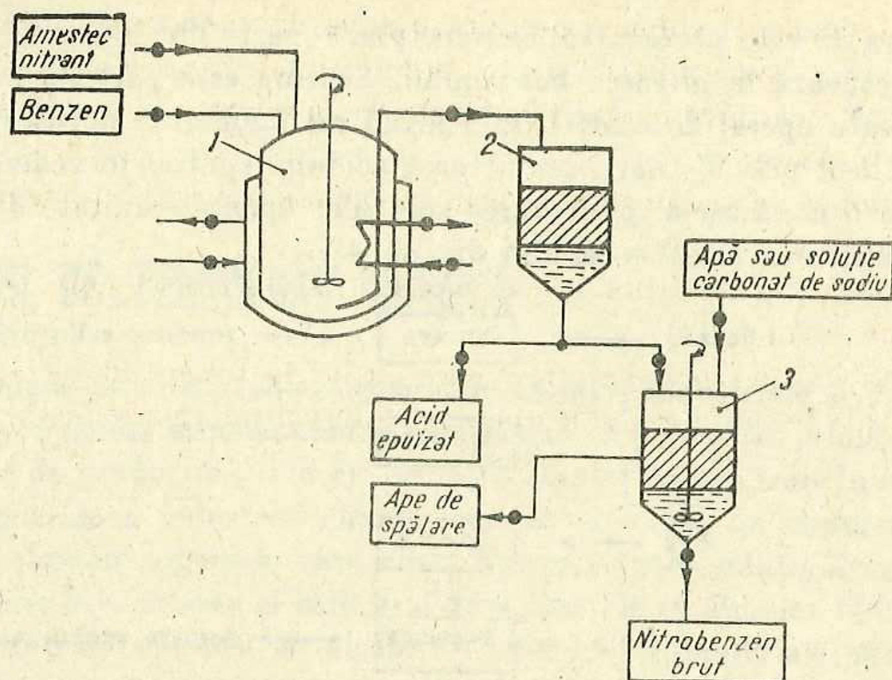


Fig. 16. Schema parțială a unei instalații de nitrare discontinuă a benzenului.

lichid de răcire și cu o manta. Între manta și reactor circulă abur sau un lichi de încălzire. Evacuarea masei de reacție se face printr-o țeavă, al cărei capă se găsește la partea inferioară a reactorului, introducînd aer sub presiune î reactor. În vasul 2, amestecul sulfonitric diluat, numit acid epuizat, se separ de nitrobenzen, cu care nu este miscibil, pe bază de diferență de densitate După cîtva timp, acidul epuizat, care are o densitate mai mare decît nitro benzenul, se separă la partea inferioară a vasului. În vasul de spălare 3, car este prevăzut cu un agitator, se realizează pe rînd cele trei operații: spălare neutralizare, separare, vasul fiind folosit și ca separator. În acest caz nitrobenzenul, nemiscibil cu apa sau soluția de carbonat de sodiu, dar avînd o densitate mai mare decît acestea, se separă la partea inferioară a vasului.

Se remarcă faptul că este posibil ca în instalațiile cu funcționare discontinuă un aparat sau un reactor chimic să fie utilizat pentru efectuarea mai multor operații.

Tehnologia chimică poate fi clasificată după diferite criterii, care au în vedere: materia primă, produsele fabricate, condițiile fizico-chimice în care au loc reacțiile, tipurile de reacții sau alte aspecte. Dar, dacă se ține seama de faptul că marile uzine chimice moderne au o producție diversificată, în care se includ materii prime și produse atît anorganice cît și organice și că în procesele tehnologice intervin numeroase tipuri de reacții, care au loc în cele mai diferite condiții, rezultă că orice clasificare este relativă.

Cu toate acestea, din punct de vedere didactic, este acceptată împărțirea în tehnologie chimică anorganică și tehnologie chimică organică, fiecare domeniu ocupîndu-se oarecum distinct de prelucrarea anumitor materii prime și obținerea unor produse anorganice, respectiv organice.

Studiul tehnologiei chimice necesită o serie de cunoştinţe fundamentale de chimie, chimie-fizică şi fizică, pentru a putea înţelege procesele tehnologice. Pentru cunoaşterea unui proces tehnologic trebuie avute în vedere cel puţin următoarele aspecte:

— succesiunea de reacţii chimice prin care materia primă este transformată în produs final,
— mecanismul şi condiţiile în care are loc fiecare reacţie chimică,
— schema de operaţii,
— schema instalaţiei şi procesele care au loc în fiecare utilaj,
— condiţiile de calitate ce se cer pentru materia primă şi produsele obţinute.

4.1.1. CRITERII ÎN ALEGEREA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Obţinerea unor produse de bună calitate la un preţ de cost cît mai mic, produse care să asigure consumul intern şi care să poată fi şi exportate, pune o serie întreagă de probleme de ordin tehnologic şi economic, de care trebuie să se ţină seama atunci cînd se alege un proces tehnologic, pentru a se construi o instalaţie industrială.

De exemplu, ca urmare a activităţii de cercetare-dezvoltare se realizează o permanentă perfecţionare a tehnologiilor aplicate la scară industrială sau se elaborează tehnologii complet noi, ceea ce face ca exploatarea unor instalaţii existente să devină în unele cazuri nerentabilă, după un timp relativ scurt. Pentru a micşora riscurile implicate de o asemenea uzură morală rapidă a proceselor tehnologice, instalaţiile moderne sînt astfel concepute încît, dacă este necesar, cu investiţii minime, să poată fi modificate în vederea perfecţionării procesului tehnologic sau să poată fi adaptate parţial sau integral la noi tehnologii, care să justifice din punct de vedere economic exploatarea lor în continuare.

Se menţionează, fără a intra în detalii, cîteva din criteriile care stau la baza alegerii unui proces tehnologic:

a) *Asigurarea cu materii prime.* În acest sens interesează două lucruri: posibilităţile de aprovizionare permanentă cu materii prime, care să aibă caracteristici constante şi obţinerea lor la un preţ cît mai mic. Este de dorit ca materia primă să se găsească din abundenţă şi să nu fie importată.

b) *Calităţile produsului obţinut.* În reacţiile de transformare a materiei prime, pe lîngă produsul dorit, rezultă şi alte substanţe, care sînt apoi separate. Obţinerea unui produs cu un înalt grad de puritate, comportă repetarea sau aplicarea unor operaţii mai complicate de purificare, ceea ce duce la o scădere a randamentului şi la o creştere a preţului de cost. Ca atare, procesul tehnologic trebuie astfel ales încît să asigure obţinerea produsului cu calităţile cerute, printr-un număr minim de operaţii, realizabile într-o instalaţie cît mai simplă.

c) *Cantitatea de produs care trebuie obținută într-o unitate de timp.* Cantitățile mici de substanțe se obțin de obicei în instalații cu funcționare discontinuă, în timp ce pentru producții mari se lucrează numai în instalații cu funcționare continuă, ceea ce atrage uneori folosirea unor tehnologii diferite. Instalațiile cu funcționare continuă sînt mai scumpe, dar ele devin cu atît mai rentabile cu cît sînt mai mari. Este posibil totuși ca o substanță să fie obținută industrial prin procedee tehnologice diferite, la prețuri de cost comparabile, dar în instalații cu capacități diferite.

d) *Prețul de cost al produsului finit.* Desigur este preferat procesul tehnologic, prin care produsul finit se obține la un preț de cost cît mai mic. Totuși, dacă prin tehnologii diferite se obține un produs, la aproximativ același preț de cost, se preferă varianta care duce la cît mai puține produse secundare, greu valorificabile, sau fără perspective apropiate de valorificare. Relația preț de cost-proces tehnologic este influențată de foarte mulți factori: începînd cu cei care condiționează randamentul fiecărui proces și pînă la cei care depind de o anumită conjunctură economică (de exemplu creșterea prețului de cost al unei materii prime poate dezavantaja un proces tehnologic, față de un altul care folosește o altă materie primă, care nu s-a scumpit). Toate aceste aspecte dovedesc caracterul complex pe care îl are alegerea unui proces tehnologic.

4.1.2. BILANȚ DE MATERIALE

În studiul proceselor tehnologice o importanță deosebită o prezintă întocmirea bilanțurilor de materiale. Bilanțul de materiale se bazează pe principiul conservării masei și se poate exprima astfel:

$$\text{masa subst. intrate} + \text{masa subst. existente} = \text{masa subst. ieșite} + \text{masa subst. rămase}$$

Dacă procesul este continuu atunci masele vor fi raportate la unitatea de timp, adică vor fi înlocuite prin debite de masă măsurate de obicei în kg/oră, iar dacă procesul este discontinuu, bilanțul se exprimă în kg/șarjă. Un bilanț de materiale poate fi general (sau total) și atunci se referă la toată instalația și la toate substanțele, dar poate fi și parțial, în care caz există trei variante, după cum se ia în considerare:

— o parte din instalație, un utilaj sau chiar o parte dintr-un utilaj și o singură substanță;

— o parte din instalație, un utilaj sau chiar o parte dintr-un utilaj și toate substanțele;

— toată instalația și o singură substanță.

La întocmirea bilanțurilor parțiale sau generale, în raport cu o substanță, trebuie să se țină seama și de masa de substanță consumată sau produsă în

eacțiile chimice care au loc. În acest caz bilanțul de materiale pentru o substanță se va exprima prin ecuația:

masa intrată + masa existentă − masa consumată + masa produsă = masa rămasă + masa ieșită

Bilanțul pentru un component poate fi alcătuit și în funcție de cantitatea de omponent exprimată în moli.

Bilanțurile stabilite experimental, de regulă, nu se „închid", adică apar nici diferențe între sumele termenilor din cei doi membri ai egalității, ceva mai mare fiind suma termenilor din stînga. Acest lucru se explică prin „pierderile" de substanțe, care trebuie să fie cît mai mici, dar care trebuie incluse n membrul din dreapta al egalității.

Bilanțurile de materiale pot fi prezentate sub formă de tabele, care cuprind materialele intrate și materialele ieșite din proces raportate la un utilaj sau la ntreaga instalație.

Pentru a înțelege mai bine modul în care se întocmesc bilanțurile de materiale se vor analiza cîteva exemple.

A) Într-un vas Erlenmeyer se găsesc 10 g dintr-o soluție de acid sulfuric u concentrație de 9,8%. Pentru a-l neutraliza complet se adaugă 20 g de oluție de hidroxid de sodiu cu concentrația 4%. Procesul se realizează printr-o ingură operație (de neutralizare) și are un caracter discontinuu. Bilanțul eneral este următorul:

$$m_{NaOH\ adăugat} + m_{H_2SO_4\ existent} = m_{amestec\ rămas}$$

$$10\ g + 20\ g = 30\ g$$

Bilanțul apei este:

$$m_{H_2O\ din\ sol.\ NaOH} + m_{H_2O\ din\ sol.\ H_2SO_4} + m_{H_2O\ din\ reacție} = m_{H_2O\ din\ amestec.}$$

Din reacție rezultă 0,36 g apă (conform calculului stoechiometric) deci

$$19,2\ g + 9,02\ g + 0,36\ g = 28,58\ g$$

Bilanțul parțial al sodiului este:

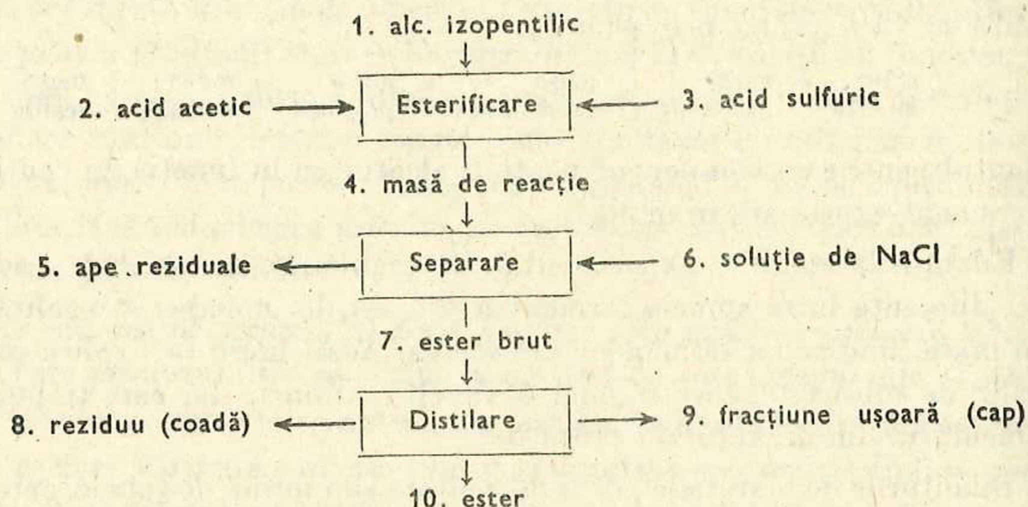
$$m_{Na\ din\ NaOH} = m_{Na\ din\ amestec}$$

$$0,46\ g = 0,46\ g$$

n mod analog se pot întocmi bilanțuri parțiale și pentru celelalte elemente.

B) Pentru prepararea acetatului de izopentil se procedează astfel: într-un alon de sticlă se introduc anumite cantități de alcool izopentilic, acid acetic oncentrat și acid sulfuric concentrat. Balonul prevăzut cu un refrigerent scendent se încălzește un anumit timp pe o baie de apă. După răcire, conținutul său se introduce într-o pîlnie de separare care conține o soluție de NaCl n apă. După agitare, se separă un strat cafeniu în care se găsește esterul. Pentru purificare, acesta se supune unei distilări, oprindu-se fracțiunea ce istilă la temperatura de fierbere a esterului.

Schema de operații este următoarea:



Bilanțul general este următorul:

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_6 = m_5 + m_8 + m_9 + m_{10}$$

Bilanțul parțial al esterificării pentru alcoolul izopentilic:

$$m_1 - m_{\text{alcool transf.}} = m_{\text{alcool din 4}}$$

Bilanțul parțial al distilării pentru toate substanțele:

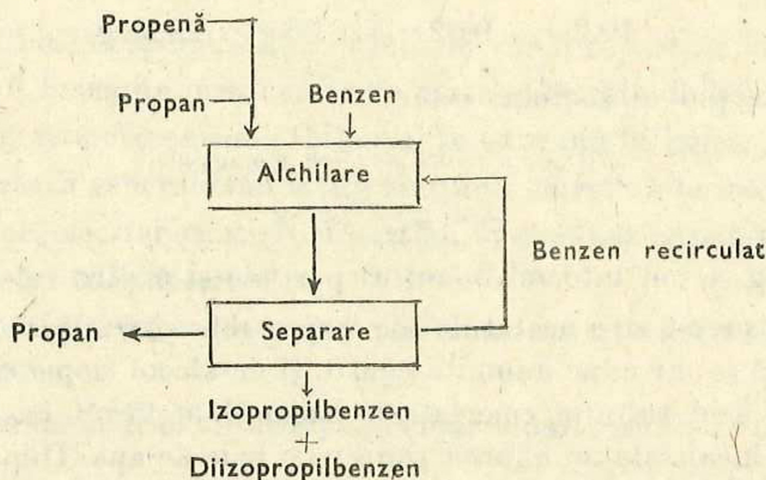
$$m_7 = m_8 + m_9 + m_{10}$$

Bilanțul parțial al alcoolului izopentilic pentru întreg grupul de operați

$$m_1 - m_{\text{alc. transf.}} = m_{\text{alc. din 5}} + m_{\text{alc. din 8}} + m_{\text{alc. din 9}} + m_{\text{alc. din 10}}$$

Dacă distilarea este bine făcută, în fracțiunile 8 și 10 nu mai trebuie să găsească alcool.

C) Schema simplificată a operațiilor de fabricare a izopropilbenzenulu într-o instalație cu funcționare continuă, este următoarea:



În reactorul de alchilare se introduce un amestec care conține în procen de volum 44,8% propenă, 55,2% propan, cu debitul de 1 000 m³ h (în cond ții normale), precum și benzen într-un raport molar benzen: propenă de 5:

Ştiind că 80% din propenă se transformă în izopropilbenzen, iar restul în diizopropilbenzen, se cere:

1) Să se calculeze debitul masic în kg/h de benzen nereacţionat, care se recirculă.

2) Să se calculeze debitul masic în kg/h de benzen proaspăt care trebuie introdus în instalaţie.

3) Să se întocmească bilanţul general de materiale, fără a se ţine seama de substanţele „existente" şi „rămase", considerînd că masa acestora este egală şi rămîne constantă.

$\mu_1 =$ 42 kg/kmol masa molară a propenei;

$\mu_2 =$ 44 kg/kmol masa molară a propanului;

$\mu_3 =$ 78 kg/kmol masa molară a benzenului;

$\mu_4 =$ 120 kg/kmol masa molară a izopropilbenzenului;

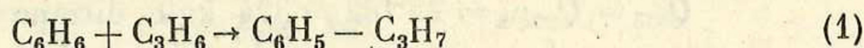
$\mu_5 =$ 162 kg/kmol masa molară a diizopropilbenzenului.

Rezolvare

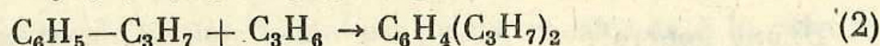
Vom folosi următoarele simboluri:

Q_V = debit volumic; Q_μ = debit molar; Q_m = debit masic; C_V = concentraţie volumică; $V_{\mu 0}$ = volum molar în condiţii normale; r_μ = raport molar; k' = raport procentual, şi următorii indici: 1 — pentru propenă; 2 — pentru propan; 3 — pentru benzen; 4 — pentru izopropilbenzen; 5 — pentru diizopropilbenzen.

Ecuaţiile reacţiilor chimice sînt:



$$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_3H_7 \qquad (1)$$



$$C_6H_5 - C_3H_7 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_4(C_3H_7)_2 \qquad (2)$$

1) Debitul masic de benzen nereacţionat este egal cu diferenţa dintre debitul masic de benzen intrat în reactor şi debitul masic de benzen care a reacţionat cu propenă. Aceasta depinde însă de debitul de izopropilbenzen şi diizopropilbenzen format.

Ţinînd seama de datele problemei rezultă că în reactorul de alchilare intră:

$$Q_{\mu 1} = \frac{Q_{V1-2} C_{V1}}{V_{\mu 0}} = \frac{1\,000 \cdot 44{,}8}{22{,}4 \cdot 100} = 20 \text{ kmol/h propenă,}$$

$$Q_{\mu 3} = r_\mu \cdot Q_{\mu 1} = 5 \cdot 20 = 100 \text{ kmol/h benzen.}$$

Conform ecuaţiei reacţiei chimice (1) debitul molar de izopropilbenzen rezultat este:

$$Q_{\mu 4} = k' \cdot Q_{\mu 1} = \frac{80}{100} 20 = 16 \text{ kmol/h izopropilbenzen}$$

Conform ecuaţiilor reacţiilor chimice (1) şi (2) din care se constată că un mol de diizopropilbenzen se formează din doi moli de propenă, rezultă că debitul molar de diizopropilbenzen este:

$$Q_{\mu 5} = \left(1 - \frac{k'}{100}\right)\frac{Q_{\mu 1}}{2} = \left(1 - \frac{80}{100}\right)\frac{20}{2} = 2 \text{ kmol/h diizopropilbenzen,}$$

iar debitul molar de benzen nereacționat, ce se recirculă este:

$$Q'_{\mu 3} = Q_{\mu 3} - (Q_{\mu 4} + Q_{\mu 5}) = 100 - (16 + 2) = 82 \text{ kmol/h},$$

respectiv debitul masic este:

$$Q'_{m3} = Q_{\mu 3}\mu_3 = 82 \cdot 78 = 6396 \text{ kg/h benzen recirculat.}$$

2) Debitul masic de benzen proaspăt, care va fi introdus în instalație este egal cu cel consumat, adică:

$$Q''_{m3} = (Q_{\mu 4} + Q_{\mu 5})\,\mu_3 = (16 + 2) \cdot 78 = 1\,404 \text{ kg/h benzen proaspăt.}$$

3) Pentru întocmirea bilanțului general de materiale, pe care îl prezentăm sub formă de tabele, mai sînt necesare o serie de date pe care le calculăm:

— debitul masic de propenă

$$Q_{m1} = Q_{\mu 1}\mu_1 = 20 \cdot 42 = 840 \text{ kg/h propenă;}$$

— debitul masic de propan

$$Q_{m2} = \frac{Q_{V1-2}C_{V2}}{V_{\mu 0}}\,\mu_2 = \frac{1\,000 \cdot 55{,}2}{22{,}4 \cdot 100}\,44 = 1\,084 \text{ kg/h propan;}$$

— debitul masic de izopropilbenzen

$$Q_{m4} = Q_{\mu 4}\mu_4 = 16 \cdot 120 = 1920 \text{ kg/h izopropilbenzen;}$$

— debitul masic de diizopropilbenzen

$$Q_{m5} = Q_{\mu 5}\mu_5 = 2 \cdot 162 = 324 \text{ kg/h diizopropilbenzen.}$$

Bilanț general:

Nr. crt.	Substanțe intrate	
	Denumirea substanței	Debitul (kg/h)
1.	propenă	840
2.	propan	1 084
3.	benzen	1 404
	Total	3 328

Nr. crt.	Substanțe ieșite	
	Denumirea substanței	Debitul (kg/h)
1.	propan	1 084
2.	izopropilbenzen	1 920
3.	diizopropilbenzen	324
	Total	3 328

Se constată că debitul masic al substanțelor intrate este egal cu debitul masic al substanțelor ieșite, adică bilanțul se „închide“, ceea ce constituie o confirmare a corectitudinii calculelor efectuate anterior.

*
* *

Întocmirea bilanțurilor de materiale prezintă o mare importanță în proiectarea instalațiilor, întrucît pe baza lor se stabilesc consumurile de substanțe (materii prime și auxiliare) și masele produselor care circulă prin fiecare utilaj al instalației, adică datele principale necesare dimensionării utilajelor.

În cadrul studiului unui proces tehnologic se întocmesc și bilanțuri de energie, care se bazează pe principiul conservării energiei. Ca și bilanțurile de materiale, ele pot fi întocmite pentru toată instalația, pentru un utilaj sau pentru o componentă a unui utilaj, pe durata prelucrării unei șarje, la procesele discontinue, sau pentru o unitate de timp, la procesele continue.

4.1.3. CONVERSIE, RANDAMENT

În foarte multe procese chimice transformarea materiei prime nu este integrală, sau, pe lîngă produsul principal se mai formează și alte substanțe — produse secundare. Acestea pot rezulta dintr-o singură reacție, din reacții paralele sau din reacții consecutive.

Pentru a caracteriza, din punct de vedere cantitativ, transformarea materiei prime în diferite produse, se folosesc trei mărimi adimensionale numite: conversie utilă, conversie totală și randament.

Conversia utilă (C_u) se calculează pe baza relației:

$$C_u = n_u/n \cdot 100$$

unde n_u este cantitatea în moli de materie primă transformată în produs util și n este cantitatea în moli de materie primă introdusă în reactor.

Conversia totală (C_t) se calculează pe baza relației:

$$C_t = n_t/n \cdot 100$$

unde n_t este cantitatea totală în moli de materie primă transformată în diferite produse și n este cantitatea în moli de materie primă introdusă în reactor.

Randamentul unui proces chimic în produs util este egal cu raportul dintre conversia utilă și conversia totală:

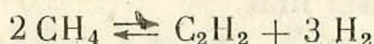
$$\eta = C_u/C_t \cdot 100$$

Conversiile și randamentul se pot calcula și în funcție de masele care corespund cantităților respective de materie primă, exprimate în moli.

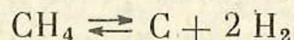
În reacțiile în care se stabilește un echilibru, conversia depinde de constanta de echilibru și implicit de concentrație, temperatură și presiune.

Toate aceste probleme pot fi mai ușor înțelese cu ajutorul cîtorva exemple concrete de calcul.

A) La fabricarea acetilenei, prin descompunerea termică a metanului în anumite condiții, din 100 moli de metan se formează 18 moli de acetilenă și 126 moli de hidrogen. Reacțiile principale care au loc sînt:



$$2\,CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3\,H_2$$



$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2$$

Să se calculeze: conversia utilă, conversia totală și randamentul.

Conform primei reacții rezultă că cei 18 moli de acetilenă provin din 36 moli de metan din care se mai formează și 54 moli de hidrogen. Restul de

126 — 54 = 72 moli de hidrogen au rezultat, conform reacției a doua, din 36 moli din metan.

În total s-au transformat 36 + 36 = 72 moli de metan.

Considerînd ca produs util acetilena, conversia utilă (C_u) este dată de relația:

$$C_u = 36/100 \cdot 100 = 36\%$$

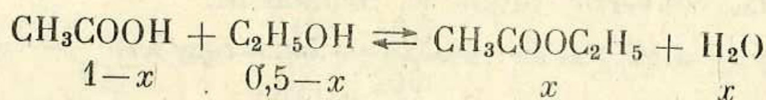
Conversia totală (C_t) va fi:

$$C_t = 72/100 \cdot 100 = 72\%$$

Randamentul se calculează din raportul conversiilor:

$$\eta = 36/72 \cdot 100 = 50\%$$

B) La prepararea acetatului de etil se folosește un amestec care inițial conține la un mol de acid acetic 0,5 moli de alcool etilic. Constanta de echilibru fiind 4, să se calculeze conversiile în ester pentru acidul acetic și pentru alcoolul etilic:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
$$1-x \quad\quad 0,5-x \quad\quad x \quad\quad x$$

$x^2/(1-x)(0,5-x) = 4$; soluția posibilă este $x = 0,422$

Conversia acidului acetic, la echilibru este:

$$C_1 = 0,422/1 \cdot 100 = 42,2\%$$

Conversia alcoolului etilic la echilibru este:

$$C_2 = 0,422/0,5 \cdot 100 = 84,4\%$$

4.2. SURSE DE MATERII PRIME PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ

Prin materie primă se înțelege o substanță care poate fi transformată, printr-un proces tehnologic, într-o altă substanță, numită produs.

Dintr-o materie primă (de exemplu petrolul, metanul) se pot obține mai multe produse, după cum este posibil ca un anumit produs să fie obținut din diferite materii prime.

Uneori aceeași substanță poate fi produs sau materie primă. De exemplu, acidul azotic este produs într-o fabrică de acid azotic, dar este și o materie primă pentru obținerea nitroderivaților.

Materiile auxiliare intervin în procesul tehnologic, însă nu se regăsesc sub nici o formă în produsul finit.

După natura lor chimică materiile prime sînt de două feluri: anorganice și organice. Din prima categorie fac parte: minereurile, sărurile minerale, silicații, apa și aerul; în cea de a doua categorie sînt cuprinse materii prime, ca: petrolul, cărbunii naturali, gazele naturale, materiile prime vegetale și materiile prime animale.

Petrolul și gazele naturale sînt principalele materii prime pentru petrochimie, iar cărbunii de pămînt pentru carbochimie, ramuri importante ale industriei chimice organice. Prin chimizare, care constă în aplicarea unor procedee fizico-chimice, aceste trei materii prime sînt transformate într-un număr mare de produse utile: fire și fibre sintetice, mase plastice, cauciuc sintetic, coloranți, detergenți, medicamente etc., realizîndu-se totodată și o valorificare superioară în comparație cu utilizarea lor drept combustibili.

Lemnul, stuful și paiele sînt materii prime de origine vegetală, cu o deosebită importanță pentru fabricarea celulozei și hîrtiei.

Alte materii prime vegetale sînt grăsimile, de obicei lichide, obținute din semințe (floarea soarelui, in, cînepă, rapiță), sîmburi (struguri, prune), fructe (nuci de cocos, măsline), tuberculi (arahide) și germeni (porumb). Dintre ele doar uleiurile sicative sînt întrebuințate la fabricarea vopselelor, celelalte grăsimi vegetale fiind folosite în alimentație.

Principalele materii prime de origine animală sînt tot grăsimile; ele se utilizează la fabricarea săpunului, a acizilor grași, a glicerinei și a unor produse cosmetice. Cele mai mari cantități de grăsimi animale sînt însă consumate în alimentație.

Pielea animalelor se prelucrează chimic, fie prin procedee de argăsire, fie prin procedee de tăbăcire, în vederea obținerii unor produse finite rezistente la putrefacție și cu anumite proprietăți fizico-mecanice.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

— *Ce studiază tehnologia chimică?*
— *Ce este un proces tehnologic?*
— *Ce este o schemă de operații și cum se elaborează?*
— *Prin ce aspecte este caracterizat un proces tehnologic?*
— *Care sînt criteriile de alegere a unui proces tehnologic?*
— *Ce reprezintă un bilanț de materiale?*
— *Ce este conversia unui proces chimic și de cîte feluri este?*
— *Care sînt materiile prime naturale folosite în industria chimică organică?*

Exerciții și probleme

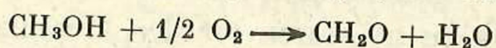
1. Să se calculeze, pe baza bilanțului de materiale, concentrația procentuală a hidroxidului de sodiu dintr-o soluție, care a fost obținută prin amestecarea altor trei soluții de hidroxid de sodiu, cu masele și concentrațiile următoare:

$$m_1 = 6 \text{ kg};\ c_1 = 10\%;\ m_2 = 4 \text{ kg};\ c_2 = 30\%;\ m_3 = 10 \text{ kg};\ c_3 = 12\%$$

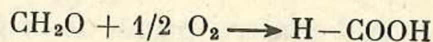
2. Pentru prepararea a 5 kg dintr-o soluție care trebuie să cuprindă 70% acid sulfuric și 20% acid azotic, se folosesc: o soluție care conține 50% acid sulfuric și 40% acid azotic, o altă soluție cu 95% acid sulfuric și o a treia soluție cu 75% acid sulfuric. Să se calculeze, folosind bilanțul de materiale, masele care trebuie luate din cele trei soluții, pentru a obține amestecul necesar.

3. Într-un vas, în care se găsesc 200 g soluţie 10% de hidroxid de sodiu, se adaugă 400 g soluţie 4,9% de acid sulfuric. Să se calculeze concentraţia hidroxidului de sodiu din soluţia rezultată folosind bilanţul de materiale. (*Indicaţie:* se va scrie ecuaţia bilanţului de materiale pentru hidroxidul de sodiu.)

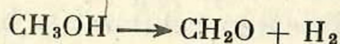
4. Prin oxidarea catalitică a metanolului cu aer, pe lîngă aldehida formică se mai formează acid formic, dioxid de carbon şi hidrogen, conform reacţiilor:



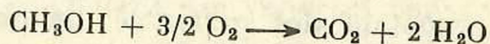
$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$



$$CH_2O + 1/2\ O_2 \longrightarrow H-COOH$$



$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$$



$$CH_3OH + 3/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

Considerînd că în reactorul de oxidare se introduce un amestec format din 100 moli metanol şi 150 moli aer (20% oxigen şi 80% azot), că acidul formic şi dioxidul de carbon se formează într-un raport molar de 3 : 1, iar conversia utilă este de 60%, şi conversia totală este de 80%, să se calculeze:

a) randamentul,
b) cantitatea în moli de alcool rămas neoxidat,
c) cantitatea în moli de acid formic şi dioxid de carbon rezultată,
d) cantitatea în moli de apă, rezultată,
e) compoziţia, în procente molare, a amestecului obţinut în urma desfăşurării procesului.

5. Într-o instalaţie de fabricare a clorbenzenului, după îndepărtarea catalizatorului şi a acidului clorhidric, se obţine un amestec care conţine în procente de masă 30% benzen, 60% clorbenzen şi 10% orto- şi para-diclorbenzen. Considerînd că nu rămîne clor nereacţionat să se calculeze:

a) raportul molar clor : benzen la începutul reacţiei,
b) procentul molar de benzen nereacţionat,
c) conversia utilă şi randamentul,
d) bilanţul general de materiale, dacă la o şarjă se introduc 780 kg benzen.

5

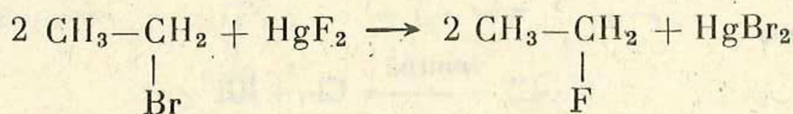
REACȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI ȘI APLICAȚIILE LOR TEHNOLOGICE

Transformarea unei reacții chimice din stadiul de laborator în proces ehnologic înseamnă rezolvarea unui număr important de probleme tehnico-conomice; de aceea, din multitudinea de reacții chimice la care pot participa compușii organici, numai o parte sînt transpuse și practicate la cară industrială. Dintre acestea, în cele ce urmează, vor fi tratate cîteva, i anume cele mai importante reacții organice întîlnite în sinteza industrială, reacții care fac parte din categoria proceselor chimice fundamenale (vezi 2.2).

5.1. REACȚIA DE HALOGENARE

Reacția de halogenare reprezintă procesul chimic de introducere a unuia au mai multor atomi de halogen într-o moleculă organică. Halogenarea este reacție complexă datorită, pe de o parte, naturii diferite a celor patru halo-eni (F, Cl, Br, I), iar pe de altă parte, diversității căilor practice de lucru. u excepția fluorului, ceilalți trei halogeni pot fi introduși în moleculele orga-ice mai mult sau mai puțin direct.

Introducerea fluorului se face numai pe căi indirecte, din cauza agresivității sale față de moleculele organice. În acest scop se folosește schimbul de alogeni între o clorură sau bromură organică și o fluorură minerală; de exemplu obținerea fluorurii de etil se face prin tratarea bromurii de etil cu fluorură e mercur:



$$2\ CH_3-CH_2Br + HgF_2 \longrightarrow 2\ CH_3-CH_2F + HgBr_2$$

ntroducerea celorlalți halogeni în moleculele organice se face pe următoarele căi:

— substituția hidrogenului (unul sau mai mulți atomi) din molecule aturate sau aromatice,

— adiția halogenilor sau a hidracizilor la molecule nesaturate,

— înlocuirea unor grupări funcționale cu halogeni prin intermediul numitor reactivi.

Toate aceste posibilități sînt reunite, pentru sistematizare în tabelul ır. 10.

Tabelul nr. 10

Reacții de halogenare

Metoda	Substrat	Reactant		Produși	Tipul reacției
		Tipul	Halogenul		
Substituția hidrogenului	R—H	X_2	Cl, Br	R—X	*SR*
	Ar—H	X_2	Cl, Br	Ar—X	*SE*
	Ar—CH_3	X_2	Cl, Br	Ar—CH_2X	*SR*
Adiție	R—CH = CH_2	X_2	Cl, Br	R—CHX—CH_2X	*AE*
		HX	Cl, Br, I	R—CHX—CH_3	*AE*
	R—C ≡ CH	X_2	Cl, Br	R—CX_2—CHX_2	*AE*
		HX	Cl, Br, I	R—CX_2—CH_3	*AE*
	C_6H_6	X_2	Cl, Br	$C_6H_6X_6$	*AR*
Substituția unor grupări	R—OH	HX	Cl, Br, I	R—X	*SN*
		PX_5	Cl, Br, I	R—X	*SN*
	R—CHO	PX_5	Cl, Br, I	R—CHX_2	—

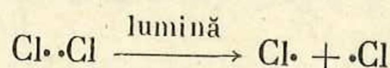
5.1.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE HALOGENARE

Datorită diversității acestor reacții mecanismul lor nu poate fi unic; din tabelul nr. 10, se poate observa varietatea tipurilor de reacții (*SN*, *SR*, *SE*, *AR*) reunite sub termenul general de halogenare.

A) **Halogenarea alcanilor și a cicloalcanilor** este o reacție de substituție radicalică *(SR)*, care se desfășoară la atomul de carbon saturat, cu stare de hibridizare sp^3. Ea are loc în condiții fotochimice și parcurge cele trei etape ale unui mecanism radicalic: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului de reacție. **Ca reactanți se folosesc curent clorul și bromul; ceilalți halogeni, fluorul și iodul, nu pot fi folosiți în reacții *SR* datorită electronegativității lor (prea mare la fluor și prea mică la iod).**

De exemplu, clorurarea metanului se face prin intermediul următoarei succesiuni de etape.

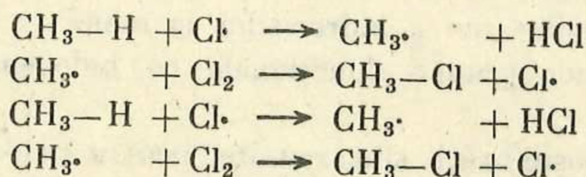
I. Inițierea



$$Cl\cdot\cdot Cl \xrightarrow{\text{lumină}} Cl\cdot + \cdot Cl$$

realizată în condiții fotochimice (sau termice) — are ca scop scindarea homolitică a moleculelor de reactant; rezultatul îl constituie apariția atomilor liberi de clor, stare în care reactivitatea clorului este mult mai mare decît în starea moleculară.

II. Propagarea



$$CH_3—H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$
$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3—Cl + Cl\cdot$$
$$CH_3—H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$
$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3—Cl + Cl\cdot$$

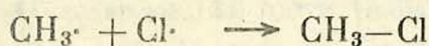
....

este etapa în care atomii de clor formați în sistem reacționează cu moleculele de metan, formînd acid clorhidric și un radical metil ($\cdot CH_3$); acesta avînd o stare energetică ridicată atacă moleculele de clor nescindate și formează produsul de reacție (clorura de metil, CH_3Cl) și un nou atom de clor. Procesul se repetă continuu atît timp cît în sistem se formează particule cu caracter radicalic (atomi de clor sau radicali metil).

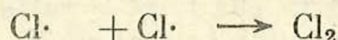
III. Întreruperea



$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3-CH_3$$



$$CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-Cl$$

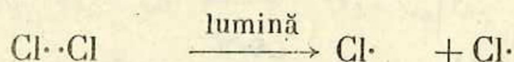


$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

reprezintă etapa în care, din motive determinate sau întîmplătoare, particulele cu caracter radicalic din sistem reacționează între ele formînd produși ce nu mai pot continua lanțul de reacții din etapa de propagare; sistemul își pierde caracterul radicalic și nu mai evoluează.

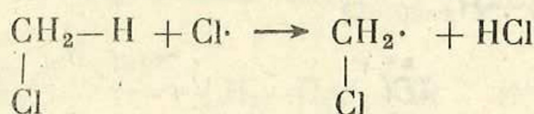
Produsul de reacție îl constituie clorura de metil; în tot timpul cît decurge procesul, ca urmare a condițiilor create, în fiecare din moleculele de metan din sistem se substituie un singur atom de hidrogen. Obținerea derivatului disubstituit, clorura de metilen, CH_2Cl_2, se face printr-un mecanism asemănător, dar la alt raport molar metan-clor și nu mai reprezintă de fapt o halogenare a unui alcan, ci a unui derivat halogenat.

I. Inițierea

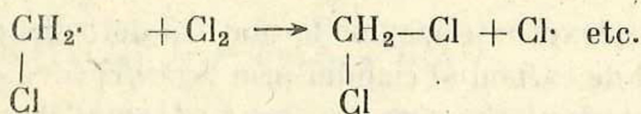


$$Cl\cdot\cdot Cl \xrightarrow{\text{lumină}} Cl\cdot + Cl\cdot$$

II. Propagarea



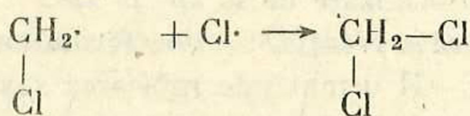
$$ClCH_2-H + Cl\cdot \longrightarrow ClCH_2\cdot + HCl$$



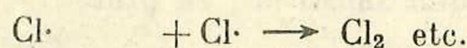
$$ClCH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-Cl + Cl\cdot \quad \text{etc.}$$

. . . .

III. Întreruperea



$$ClCH_2\cdot + Cl\cdot \longrightarrow ClCH_2-Cl$$



$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \quad \text{etc.}$$

Același aspect îl prezintă obținerea cloroformului, $CHCl_3$, sau a tetraclorurii de carbon, CCl_4; procesele sînt reacții de substituție radicalică, ce decurg fotochimic, la diferite raporturi molare, prin participarea unui derivat dihalogenat, respectiv trihalogenat, în prealabil.

B) **Halogenarea arenelor**, prin înlocuirea hidrogenului de la nucleul benzenic cu atomi de halogen, este o reacție de substituție electrofilă *(SE)* desfășurată la atomul de carbon aromatic cu stare de hibridizare sp^2. Această reacție are loc prin acțiunea directă a unui halogen (Cl sau Br, mai rar I) asupra unei hidrocarburi aromatice. Reacția este catalizată de halogenuri de

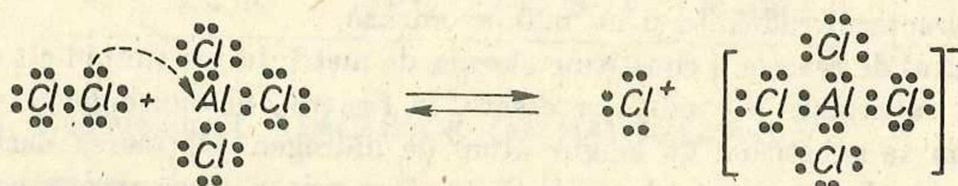
metale trivalente ($AlCl_3$, $FeBr_3$ etc.) care funcţionează ca acizi Lewis. Reactantul electrofil al procesului îl constituie cationul de halogen, format prin interacţia halogen-catalizator.



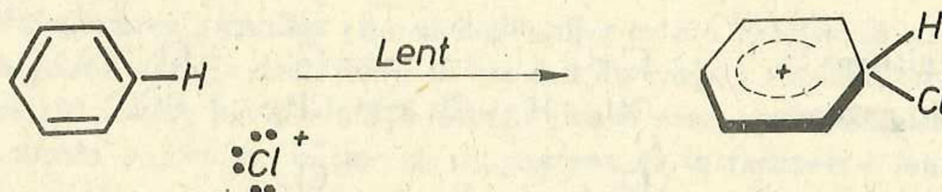
$$X_2 + AlX_3 \rightleftharpoons X^+[AlX_4]^-$$

În prima etapă acesta va ataca, în nucleul aromatic, una din legăturile carbon-hidrogen; sextetul aromatic se perturbă, substratul se polarizează şi leagă reactantul electrofil, formînd un complex intermediar cu stabilitate redusă. În a doua etapă procesul se desăvîrşeşte prin cedarea hidrogenului, ca proton, unei baze din mediu. Sextetul aromatic se reface şi se formează derivatul halogenat respectiv.

De exemplu, *clorurarea benzenului la stadiul de monoclorbenzen* decurge după următorul mecanism: clorura de aluminiu, ca acid Lewis, scindează heterolitic molecula de clor coordinînd anionul, ceea ce duce la formarea reactantului electrofil:

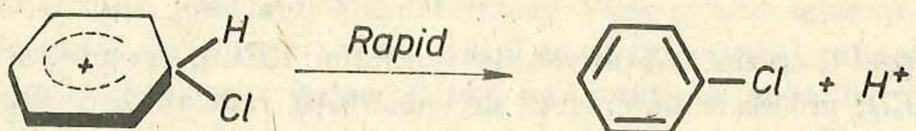


Acesta atacă molecula de benzen pe care o polarizează şi formează complexul σ, o dată cu perturbarea sextetului aromatic:

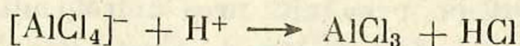


În complexul intermediar format cei doi substituenţi (H şi Cl) sînt legaţi de atomul de carbon al ciclului prin legături covalente de tip σ, motiv pentru care a fost denumit complex sigma. Atomul de carbon atacat îşi modifică temporar starea de hibridizare de la sp^2 la sp^3.

În etapa următoare a reacţiei are loc formarea monoclor-benzenului prin heteroliza legăturii C—H urmată de refacerea sextetului aromatic, simultan cu cedarea hidrogenului substituit, ca proton:



Acesta reface catalizatorul, prin intermediul bazei conjugate din sistem, conform reacţiei:

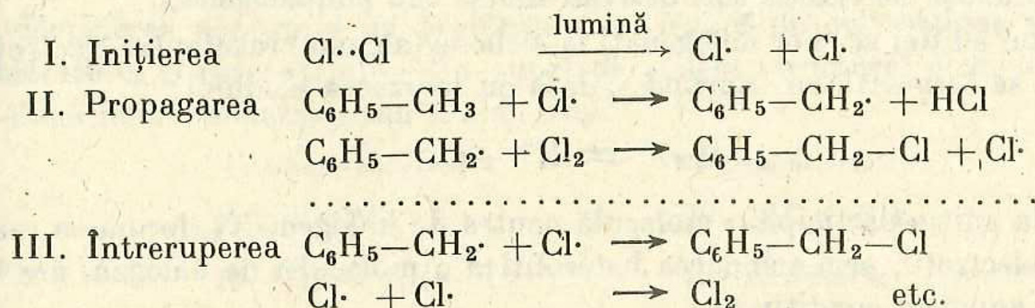


$$[AlCl_4]^- + H^+ \longrightarrow AlCl_3 + HCl$$

Caracteristic pentru reacţia de substituţie electrofilă a sistemelor aromatice este faptul că noua legătură substrat-reactant se formează înainte ca legătura substrat-hidrogen să se fi desfăcut.

O reacție de halogenare interesantă este cea la care participă toluenul; ea xemplifică, în cea mai directă formă, importanța condițiilor în care este lasat un sistem chimic, pentru mersul reacției în general.

Halogenarea toluenului cu clor, în condiții fotochimice se desfășoară ca o eacție de substituție radicalică, de înlocuire a hidrogenului din catena lateală cu clor, printr-un mecanism radicalic în care cele trei etape specifice au rmătorul aspect:



$$\text{I. Inițierea} \quad Cl\cdot\cdot Cl \xrightarrow{\text{lumină}} Cl\cdot + Cl\cdot$$

$$\text{II. Propagarea} \quad C_6H_5{-}CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2\cdot + HCl$$

$$C_6H_5{-}CH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}Cl + Cl\cdot$$

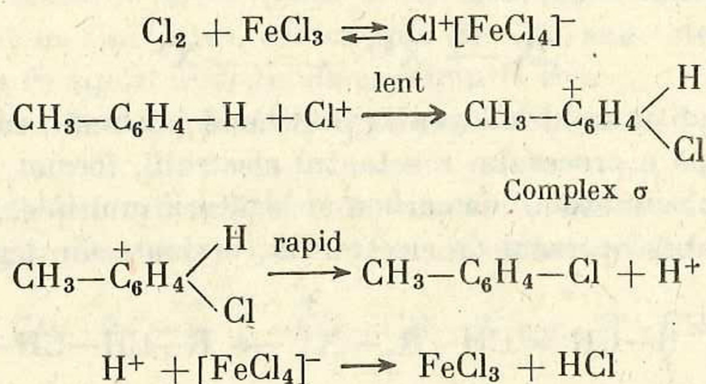
....

$$\text{III. Întreruperea} \quad C_6H_5{-}CH_2\cdot + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}Cl$$

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \quad \text{etc.}$$

Produsul de reacție îl constituie clorura de benzil $C_6H_5{-}CH_2{-}Cl$.

Halogenarea toluenului, tot cu clor, dar *la întuneric și în prezența unui catalizator* de tip acid Lewis, cum este clorura de fier (III), decurge ca o reacție e substituție electrofilă, *SE*, de înlocuire a hidrogenului de la nucleul aroatic.



$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl^+[FeCl_4]^-$$

$$CH_3{-}C_6H_4{-}H + Cl^+ \xrightarrow{\text{lent}} CH_3{-}\overset{+}{C_6}H_4{<}^{H}_{Cl}$$

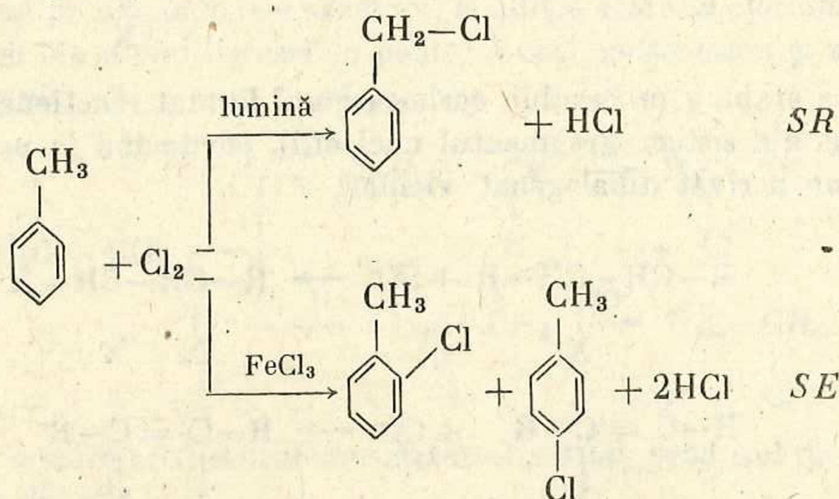
Complex σ

$$CH_3{-}\overset{+}{C_6}H_4{<}^{H}_{Cl} \xrightarrow{\text{rapid}} CH_3{-}C_6H_4{-}Cl + H^+$$

$$H^+ + [FeCl_4]^- \longrightarrow FeCl_3 + HCl$$

Produsul de reacție îl constituie, în acest caz, monoclortoluenul (amestec le izomeri *orto* și *para)*.

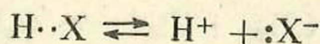
Exprimînd global cele două procese, se poate scrie:



Din acest exemplu se poate ușor înțelege importanța cunoașterii precise a condițiilor în care se desfășoară o reacție; acestea definesc natura reactantului, hotărăsc mecanismul de reacție precum și natura produșilor rezultați.

C) **Halogenarea alchenelor,** ca **și a alchinelor,** decurge ca reacție de adiție electrofilă la atomul de carbon nesaturat, alifatic, cu stare de hibridizare sp^2 sau sp. Reactanții folosiți sînt fie acizi halogenați, fie halogeni ca atare (vezi tabelul nr. 10); produșii de reacție sînt derivați mono- sau polihalogenați.

În cazul adiției acizilor halogenați la alchene (alchine) reactantul electrofil, protonul, se formează cu ușurință, o dată cu ionizarea acidului:

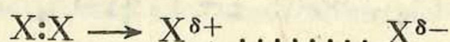


$$H\cdot\cdot X \rightleftarrows H^+ + :X^-$$

Cînd la adiție participă o moleculă neutră de halogen, X_2, formarea reactantului electrofil, prin scindarea heterolitică a moleculei de halogen, are loc numai în anumite condiții, ca:

— interacția cu un solvent protic,
— intervenția unui catalizator de tip acid Lewis ($AlCl_3$, $FeBr_3$ etc.),
— ciocnirea cu o moleculă activată de alchenă.

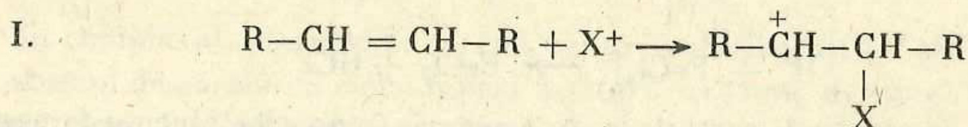
Ținînd seama de aceste condiții, polarizarea moleculei de halogen se poate reprezenta, în general, astfel:

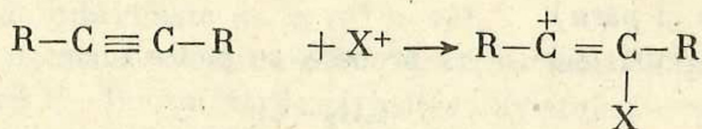


$$X:X \longrightarrow X^{\delta+} \ldots\ldots\ldots X^{\delta-}$$

Considerînd adiția unui halogen la o alchenă (alchină), ea decurge astfel: într-o primă etapă a procesului reactantul electrofil, format în sistem, atacă substratul la unul din atomii de carbon ai legăturii multiple, de care se leagă prin intermediul unei perechi de electroni π, preluate din legătura multiplă:

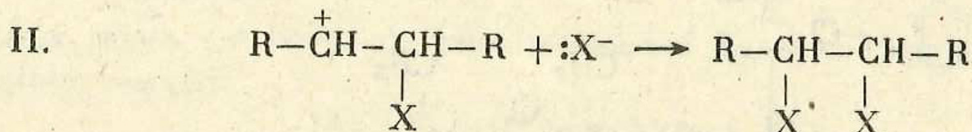
I.

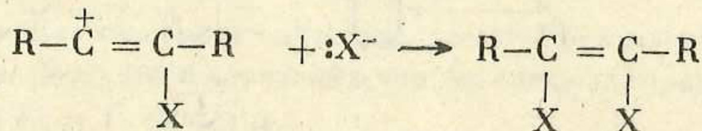




În a doua etapă a procesului, carbocationul format reacționează cu celălalt fragment din sistem (fragmentul nucleofil), conducînd la produsul final de reacție, un derivat dihalogenat vicinal:

II.





cest mecanism de reacţie, al adiţiei electrofile, a fost demonstrat pe baza a umeroase date experimentale, formarea, ca intermediar a unui carbocation ind o certitudine. În legătură cu acest intermediar se pun următoarele două robleme:

— care din cei doi atomi de carbon ai dublei legături devine carbocation;

— de ce în prima etapă a adiţiei substratul nu este atacat de fragmentul de eactant cu caracter nucleofil?

Elucidarea acestor două probleme este legată de cunoaşterea structurii ıbstratului şi reactantului. Din punct de vedere structural alchenele pot fi e două feluri: simetrice sau nesimetrice.

Alchene simetrice	Alchene nesimetrice
$H_2C=CH_2$	$R-CH=CH_2$
$R-CH=CH-R$	$R-C(R)=CH_2$
$R-C(R)=C(R)-R$	$R-C(R)=CH-R$

›e asemenea, reactantul iniţial poate fi omogen (dacă formează, la heterozā, fragmente de un singur tip, de exemplu Br—Br) sau eterogen (dacă formează fragmente de tipuri diferite, de exemplu H-Br).

Experimental se demonstrează că adiţia electrofilă poate fi sau nu orientată, anume:

a) Cînd substratul este o alchenă simetrică, formarea carbocationului oate avea loc la oricare din cei doi atomi de carbon ai dublei legături:

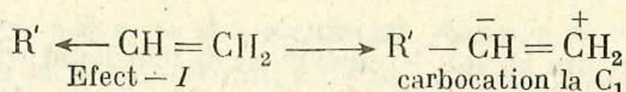
$$R-CH=CH-R \xrightarrow{Y^+} R-\overset{+}{C}H-CH(Y)-R \text{ sau } R-CH(Y)-\overset{+}{C}H-R$$

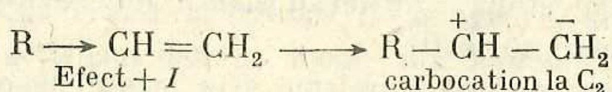
ei doi carbocationi formulaţi mai sus fiind de fapt unul singur; din acest otiv, oricare ar fi natura reactantului — omogen sau eterogen — rezultă ıtotdeauna un produs unic. De exemplu, la adiţia acidului clorhidric la etenă, ricare din cei doi atomi de carbon poate deveni carbocation şi să fixeze, în nal, halogenul.

$$H_2C=CH_2 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H^+} H_2C^+-CH_2(H) \xrightarrow{Cl^-} H_2C(Cl)-CH_3 \\ \xrightarrow{H^+} H_2C(H)-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{Cl^-} H_3C-CH_2(Cl) \end{cases}$$

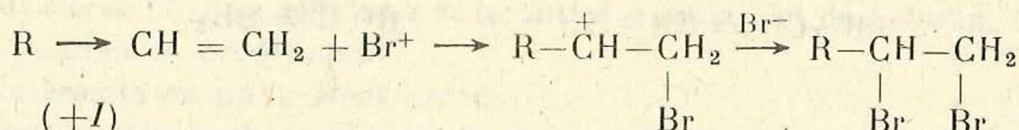
n acest caz, oricare ar fi sensul considerat al adiţiei, produsul de reacţie este nic, clorura de etil.

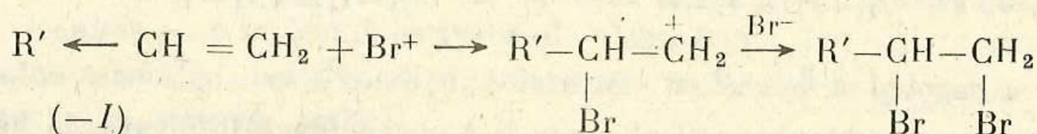
b) Cînd substratul este o alchenă nesimetrică, prin intervenția efectelor inductive ($+I$ sau $-I$) ale substituenților are loc o polarizare orientată a atomilor de carbon ai dublei legături:





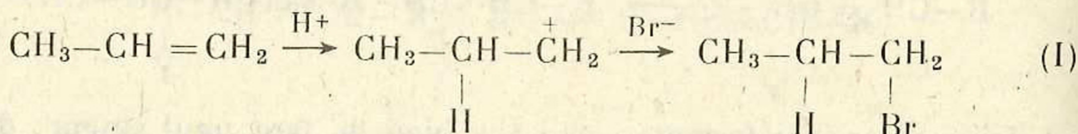
Dacă reactantul este omogen, polarizarea rămîne fără consecință; în acest caz orientarea polarizării nu definește sensul adiției; de exemplu, bromurarea unei alchene nesimetrice, indiferent de natura substituenților (și a efectelor induse de ei), conduce totdeauna la un derivat 1,2–dibromurat:



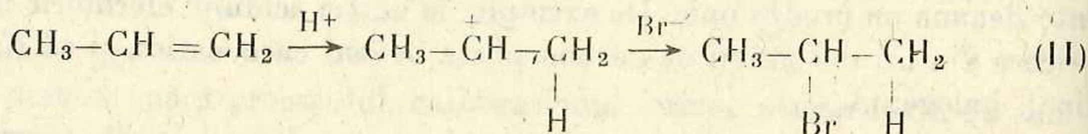


Dimpotrivă, cînd reactantul este eterogen, adiția la o alchenă nesimetrică este orientată. De exemplu, în cazul adiției acidului bromhidric (reactant neomogen) la propenă (alchenă nesimetrică), făcînd abstracție de efectul $+I$ al radicalului metil, ar fi posibile, formal, două variante de atacare a dublei legături: cu formarea unui carbocation la atomul de carbon marginal (I) sau la cel din interiorul catenei (II).

Varianta I ar conduce la derivat monohalogenat primar:

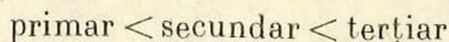


Varianta a II-a furnizează un derivat monohalogenat secundar:



care este produsul real al unei astfel de reacții, în concordanță și cu efectul $+I$ al radicalului metil.

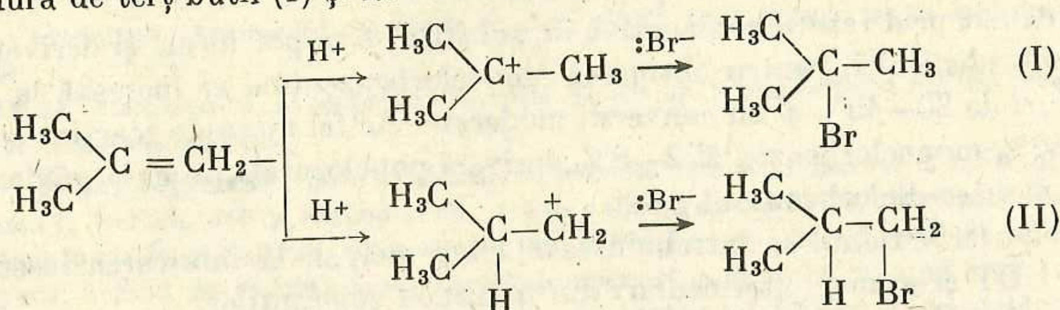
Concurența acestor două variante mai este rezolvată și de factorul de stabilitate al carbocationului, care crește în ordinea



primar < secundar < terțiar

și care, din acest motiv, exclude varianta I, carbocationul secundar fiind mai stabil decît cel primar.

Din aceleaşi motive (sensul efectelor inductive şi stabilitatea carbocationilor), de exemplu, la adiţia acidului bromhidric la izobutenă se va obţine bromura de terţ-butil (I) şi nu bromură de izobutil (II).



Toate aceste aspecte teoretice, în perfectă concordanţă cu datele experimentale, alcătuiesc baza ştiinţifică a *regulii lui Markovnikov*, conform căreia: *la adiţia acizilor halogenaţi la alchene nesimetrice halogenul se leagă la atomul de carbon cel mai substituit sau, mai exact, la atomul de carbon care poate genera cel mai stabil carbocation.*

5.1.2. APLICAŢII ALE REACŢIEI DE HALOGENARE

5.1.2.1. **Clorurarea etenei.** Se poate realiza fie prin adiţia clorului, cînd se obţine dicloretan, fie prin adiţia acidului clorhidric, în care caz se obţine monocloretanul.

Adiţia clorului este o reacţie exotermă. Datorită creşterii temperaturii, pe lîngă adiţie, se poate produce în continuare o reacţie de substituţie din care rezultă tetracloretan. De aceea, ca să aibă loc numai adiţia, trebuie luate măsuri ca temperatura să nu depăşească 25°C. Se poate folosi etenă cu o puritate de 20—100%, cu condiţia ca impurităţile să nu fie formate din alchene, ci din alcani, care în condiţiile de lucru nu reacţionează cu clorul.

Dicloretanul este unul dintre cei mai folosiţi solvenţi organici. Din el se poate prepara clorura de vinil, prin eliminarea unei molecule de acid clorhidric (dehidroclorurare) la temperaturi ridicate. Clorura de vinil se mai obţine şi prin adiţia acidului clorhidric (hidroclorurare) la acetilenă în prezenţa clorurii mercurice depusă pe cărbune activ, drept catalizator.

Adiţia acidului clorhidric la etenă este tot o reacţie exotermă, catalizată de clorura de aluminiu. Deoarece clorura de aluminiu hidrolizează foarte uşor, trebuie ca atît etena cît şi acidul clorhidric să fie perfect uscate, înainte de a fi introduse în reactorul de clorurare, în care se găseşte catalizatorul.

Monocloretanul se întrebuinţează ca agent de alchilare, de exemplu la fabricarea etil-celulozei sau a tetraetilului de plumb. Se foloseşte şi în medicină sub denumirea de kelen, ca anestezic local.

5.1.2.2. **Clorurarea benzenului.** Introducerea clorului în molecula benzenului se poate face atît prin reacţii de substituţie, cît şi prin reacţii de adiţie.

Dintre derivaţii de substituţie, cel mai important este monoclorbenzenul, care se obţine din benzen şi clor în prezenţa unui catalizator de clorură de fier.

În unele procedee se folosește șpanul de fier, care reacționează cu clorul formînd clorura de fier. Reactanții trebuie să fie bine uscați pentru a evita procesele de coroziune.

Întrucît prin reacții consecutive de substituție se pot forma și derivați di- sau polisubstituiți, pentru obținerea monoclorbenzenului se lucrează la temperaturi de 20—45°C și cu conversii moderate. Astfel masa de reacție conține cca 50% monoclorbenzen și 2—8% derivați policlorurați, în care predomină orto- și para-diclorbenzenul.

Monoclorbenzenul se întrebuințează, în principal, la fabricarea insecticidului DDT și a unor intermediari din industria coloranților.

Clorurarea benzenului prin adiție duce la un amestec format din cinci stereoizomeri geometrici ai hexaclorciclohexanului. Dintre aceștia numai unul singur, și anume izomerul gamma, prezintă o importanță practică, el fiind folosit ca insecticid sub denumirea de gamexan sau lindan.

În industrie, hexaclorciclohexanul se obține prin clorurarea fotochimică a benzenului, în fază lichidă. Ca surse de radiații se folosesc lămpile de cuarț, cu vapori de mercur, care dau un spectru bogat în radiații ultraviolete. Reacția este exotermă, dar temperatura nu trebuie să depășească 30°C și de aceea vasul în care are loc reacția trebuie să fie prevăzut cu un sistem de răcire.

Activitate experimentală

Adiția bromului la etenă

Într-o eprubetă curată se introduc 25 ml soluție apoasă de brom, de concentrație 5%. Se va utiliza o eprubetă (eventual confecționată anume) cu dimensiunile 25 cm lungime, 1,5 cm diametru pentru ca înălțimea coloanei de lichid să fie convenabilă (15—20 cm). Cu ajutorul unui tub de aducțiune efilat la capăt, care pătrunde (cu capătul efilat) pînă la baza eprubetei, se barbotează etenă preparată separat din alcool etilic și acid sulfuric (vezi manualul de chimie pentru clasa a X-a). Soluția de culoare roșu-brun (la început) se decolorează pînă la incolor, ca urmare a legării chimice a bromului elementar din soluție. După decolorare se întrerupe curentul de etenă, se scoate tubul de aducțiune din eprubetă și se lasă să stea liniștită cîteva minute. La baza eprubetei se separă circa 0,5 ml de produs de reacție: 1,2-dibrometan.

Adiția bromului la acetilenă

Se prepară separat acetilenă din carbură de calciu și apă și, folosindu-se aceeași eprubetă ca în experiența anterioară, se barbotează în soluția apoasă 5% Br_2. După decolorarea soluției, la baza eprubetei de barbotare se separă circa 0,5 ml derivat tetrabromurat: 1,1,2,2-tetrabrometan.

Bromurarea hidrocarburilor aromatice

a) Într-o eprubetă curată și uscată se introduc 2 ml de benzen. Se adaugă apoi 2 ml soluție 5% de brom în tetraclorură de carbon și se agită bine. După un minut de repaus, conținutul eprubetei este împărțit în două părți, turnînd jumătate din volumul său într-o altă eprubetă curată și uscată. Una din eprubete este lăsată în continuare în repaus (în stativ), cealaltă se încălzește, într-o baie de apă, la fierbere; se lasă apoi în repaus, în stativ. Paralel se execută aceeași suită de operații cu o probă de 2 ml de toluen. Indiciile că reacția de

bromurare are loc sînt: decolorarea soluției și degajarea de acid bromhidric (fumegă la aer).
În condițiile experienței se constată că:

— bromurarea benzenului nu are loc nici la cald, nici la rece,

— bromurarea toluenului are loc la rece cu viteză mică (încet), iar la cald destul de repede.

De aici concluzia că, în asemenea condiții, nu are loc bromurarea la nucleul aromatic, ci doar la catena laterală.

b) În două eprubete curate și uscate se introduc cîte 3 ml benzen, 3 ml soluție 5% de brom în tetraclorură de carbon și cîte 1 g de pilitură de fier. Una din eprubete se lasă în repaus în stativ, cealaltă se încălzește 1 minut la fierbere, pe o baie de apă, și apoi se lasă în repaus. Paralel se execută aceeași suită de operații cu o probă de 3 ml toluen.

Datorită condițiilor de reacție (prezența catalizatorului de fier) se constată că:

— bromurarea benzenului decurge destul de încet la rece, dar vizibil la cald,

— bromurarea toluenului decurge bine la rece și destul de energic la cald.

Deoarece în aceste condiții are loc și bromurarea benzenului, rezultă că în prezența catalizatorului de fier, reacția a decurs la nucleul aromatic. Diferența de comportare dintre cele două hidrocarburi aromatice poate fi făcută și mai vizibilă dacă în locul catalizatorului de fier se folosește catalizatorul de aluminiu activat.

Observație. Deoarece din aceste reacții de substituție se degajă acid bromhidric se recomandă folosirea nișei sau, cel puțin, asigurarea unei bune ventilații.

Exerciții și probleme

1. Se supun clorurării, în condiții catalitice, cei trei xileni izomeri.

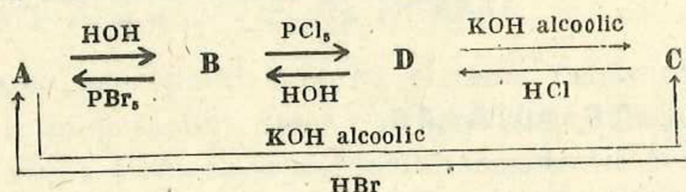
Să se indice:

— structura și numele produșilor monoclorurați care rezultă,

— mecanismul reacțiilor respective (un exemplu),

— structura produsului monoclorurat care se obține cel mai ușor, motivînd concluzia respectivă (scurte explicații).

2. Se consideră următoarea schemă de reacție:



Să se stabilească structura compușilor **A, B, C, D** știind că substanța C este o alchină cu formula moleculară C_6H_{10}. Să se indice tipul reacțiilor de halogenare din schemă.

3. Izomerul γ al hexaclorciclohexanului este un insecticid puternic, cunoscut sub numele de lindan. Cunoscînd că acesta se găsește în procent de 13% în hexaclorciclohexan, să se calculeze masele de benzen și clor necesare obținerii a 1 040 kg lindan.

Să se stabilească tipul reacției și să se formuleze mecanismul său.

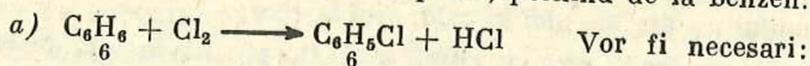
4. La obținerea clorbenzenului se obține o masă de reacție care conține monoclorbenzen, diclorbenzen, triclorbenzen în raport molar 6 : 2 : 1, precum și benzen nereacționat. Conversia totală fiind 90%, se cere:

a) să se determine procentul de clor din masa de reacție;

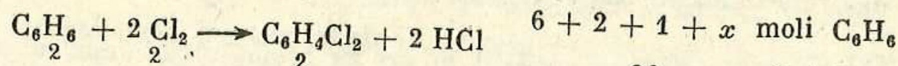
b) ce masă de monoclorbenzen se obține din 1 950 litri de benzen cu $\rho = 0{,}8$ g/cm³?

Rezolvare

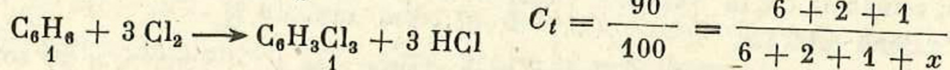
Indicație: reacțiile se scriu separat, pornind de la benzen.



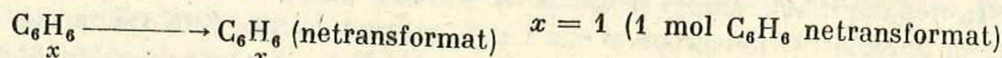
a) $\underset{6}{C_6H_6} + Cl_2 \longrightarrow \underset{6}{C_6H_5Cl} + HCl$ Vor fi necesari:



$\underset{2}{C_6H_6} + \underset{2}{2\,Cl_2} \longrightarrow \underset{2}{C_6H_4Cl_2} + 2\,HCl$ $6 + 2 + 1 + x$ moli C_6H_6

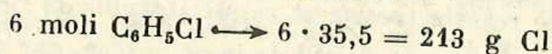


$\underset{1}{C_6H_6} + 3\,Cl_2 \longrightarrow \underset{1}{C_6H_3Cl_3} + 3\,HCl$ $C_t = \dfrac{90}{100} = \dfrac{6+2+1}{6+2+1+x}$

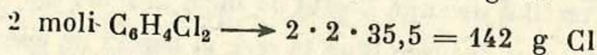


$\underset{x}{C_6H_6} \longrightarrow \underset{x}{C_6H_6}$ (netransformat) $x = 1$ (1 mol C_6H_6 netransformat)

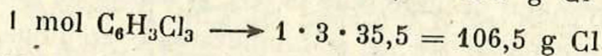
Se determină masa totală de clor în amestecul final:



6 moli $C_6H_5Cl \longrightarrow 6 \cdot 35{,}5 = 213$ g Cl



2 moli $C_6H_4Cl_2 \longrightarrow 2 \cdot 2 \cdot 35{,}5 = 142$ g Cl

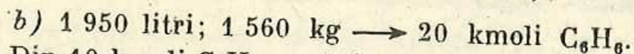


1 mol $C_6H_3Cl_3 \longrightarrow 1 \cdot 3 \cdot 35{,}5 = 106{,}5$ g Cl

Total : 461,5 g Cl. Total masă de reacție:

$$6 \cdot 112{,}5 + 2 \cdot 147 + 1 \cdot 181{,}5 + 78 = 1\,228{,}5 \text{ g}$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{461{,}5}{1\,228{,}5} \cdot 100 = 37{,}56\%$$



b) 1 950 litri; 1 560 kg $\longrightarrow$ 20 kmoli C_6H_6.

Din 10 kmoli C_6H_6 se obțin 6 kmoli C_6H_5Cl; din cei 20 kmoli se vor obține 12 kmoli C_6H_5Cl. Atenție! Pentru a se obține cei 6 kmoli de C_6H_5Cl (vezi reacțiile) se iau în lucru 10 kmoli de C_6H_6, deoarece masa de reacție conține și alți compuși care se obțin simultan. Deci 12 kmoli $C_6H_5Cl \longrightarrow 1\,353$ kg C_6H_5Cl.

5. În reacția de clorurare fotochimică a toluenului rezultă trei produși A, B, C, care conțin A = 28% Cl; B = 44,1% Cl și C = 54,5% Cl. Se cere:

a) mecanismul de obținere a compusului C din compusul B,

b) numărul și structura izomerilor posibili ai substanței B,

c) procentul de clor conținut într-un amestec de derivați halogenați aflați în raportul molar A : B : C = 0,5 : 1 : 1,5,

d) produșii care se obțin la hidroliza celor trei compuși halogenați.

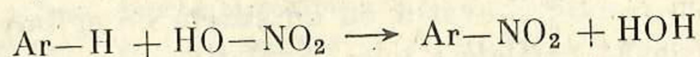
5.2. REACȚIA DE NITRARE

Reacția de nitrare reprezintă procesul chimic prin intermediul căruia se introduc una sau mai multe grupări nitro, $-NO_2$, într-o moleculă organică (cel mai adesea o hidrocarbură).

5.2.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE NITRARE

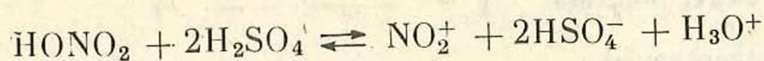
Dintre diferitele reacții de nitrare cunoscute în laborator și utilizate, de la caz la caz, în sinteze speciale, o importanță deosebită o au cele legate de transformarea hidrocarburilor aromatice, știută fiind importanța practică a nitroderivaților aromatici.

La tratarea unei hidrocarburi aromatice cu acid azotic concentrat are loc substituirea unui atom de hidrogen cu o grupare nitro, proces care se poate reprezenta, global, astfel:



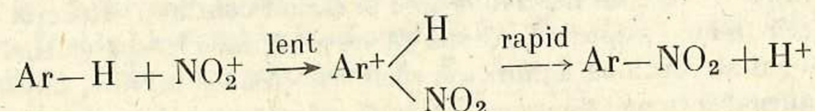
$$Ar-H + HO-NO_2 \longrightarrow Ar-NO_2 + HOH$$

În realitate are loc o reacție de substituție electrofilă la care participă un substrat de natură aromatică, un agent de nitrare și, pentru formarea din acesta a reactantului electrofil necesar, un catalizator cu valoare pK_a mai mică decît a agentului de nitrare (vezi 3.2). Astfel agentul de nitrare (acidul azotic) în interacție cu catalizatorul (acidul sulfuric), printr-un schimb protonic (un echilibru acido-bazic), formează reactantul real, ionul de nitroniu:



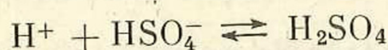
$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

Odată format, ionul de nitroniu atacă substratul aromatic, pe calea cunoscută (vezi 5.1.1.B), cu formarea unui complex σ, din care, prin cedarea unui proton, se formează nitroderivatul corespunzător:



$$Ar-H + NO_2^+ \xrightarrow{\text{lent}} Ar^+\langle^{H}_{NO_2} \xrightarrow{\text{rapid}} Ar-NO_2 + H^+$$

Protonul cedat, în interacție cu baza conjugată a catalizatorului, determină refacerea acestuia:



$$H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons H_2SO_4$$

Conform acestui mecanism rezultă că la nitrarea sistemelor aromatice hidrogenul substituit în substrat nu participă la formarea apei (ca în formularea clasică) ci la refacerea catalizatorului.

5.2.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE NITRARE

5.2.2.1. **Nitrarea benzenului.** Pentru nitrarea benzenului trebuie să se țină seama de o serie de factori. Dacă s-ar lucra doar cu acid azotic, ar trebui să se folosească un exces mare, astfel încît concentrația acidului azotic, care se micșorează pe măsură ce rezultă apă din reacția de nitrare, să nu scadă totuși sub o anumită valoare, la care viteza de reacție devine mult prea mică. Un exces mare de acid azotic va determina însă formarea unor polinitroderivați. Pentru a elimina acest inconvenient, nitrarea se realizează cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric, numit amestec sulfonitric. (Acidul azotic întrebuințat are concentrația de 60—65% sau de 97—98%, iar acidul sulfuric de 92—94%, 100% sau oleum cu 25% SO_3.)

Reacția de nitrare este exotermă. Căldura rezultată trebuie eliminată destul de repede din masa de reacție, pentru că, dacă temperatura depășește o anumită limită se formează polinitroderivați, iar reacția poate deveni atît de violentă încît există pericolul producerii unei explozii.

În vederea eliminării căldurii, dar și pentru a crea condiții de mai bună omogenizare a masei de reacție, care în mod normal s-ar separa în două straturi (benzenul este insolubil în amestecul sulfonitric), reacția trebuie să se desfășoare într-un reactor prevăzut cu un sistem de agitare. (În capitolul 4, a fost indicată schema parțială a unei instalații cu funcționare discontinuă.)

Nitrobenzenul este întrebuințat la fabricarea anilinei și a unor intermediari din industria coloranților și medicamentelor. Cantități mai mici se folosesc în industria parfumurilor, datorită mirosului său specific de migdale amare.

Activitate experimentală

Sinteza nitrobenzenului

Într-un balon de 50—100 ml capacitate, cu fundul rotund, se introduc 3 ml acid azotic concentrat (ρ = 1,42 g/cm^3), peste 4 ml acid sulfuric conc. (ρ = 1,84 g/cm^3). Amestecul se încălzește de la sine și de aceea trebuie răcit în apă. După răcire la temperatura camerei se adaugă, în picături, 2 ml benzen agitînd și răcind continuu. Reacția este intens exotermă și de aceea trebuie asigurată o bună răcire și agitare. După ce toată cantitatea de benzen s-a adăugat se continuă agitarea și răcirea încă 3—5 minute, după care amestecul de reacție este turnat într-un pahar ce conține 25 ml apă rece. Nitrobenzenul se separă sub forma unui ulei greu, slab gălbui, tulbure din cauza picăturilor de apă. Se separă cu o pîlnie de separare și se lasă să stea apoi pe clorură de calciu anhidră pentru uscare.

Sinteza dinitrobenzenului

Se prepară un amestec nitrant de aceeași compoziție ca în experiența anterioară; fără a mai fi necesară răcirea, în amestecul de acizi se introduc 3 ml de nitrobenzen uscat, obținut separat. Balonul cu amestecul de reacție se încălzește 15 min într-o baie de apă care fierbe, agitînd continuu.

Se răcește apoi la temperatura camerei și se toarnă într-un volum de 30—40 ml apă rece. Produsul de reacție, *m*-dinitrobenzenul, se separă sub forma unui strat uleios care cristalizează repede. În stratul apos apar, de asemenea, multe cristale frumoase de *m*-dinitrobenzen, colorate în galben din cauza impurităților. Produsul brut se separă prin filtrare și se poate purifica prin recristalizare din alcool etilic.

Ca mecanism de reacție cele două reacții de nitrare decurg asemănător; cea de a doua substituire este orientată în meta deoarece substituentul existent în substratul aromatic (gruparea nitro din nitrobenzen) este un substituent de ordinul II.

Exerciții și probleme

1. O substanță A cu următoarea compoziție: 42,85% C, 2,38% H, 38,06% O, 16,71% N are masa moleculară 168. Ea poate exista sub forma mai multor izomeri.

Se cere să se precizeze:

— formula moleculară a substanței A,

— izomerii posibili,

— care din aceștia este substanța A dacă prin clorurare se obține un singur derivat monoclorurat,

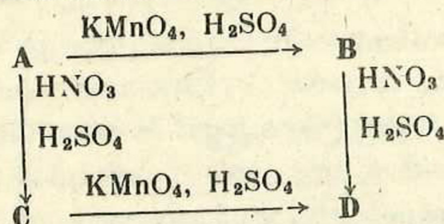
— care din aceștia se poate obține cel mai ușor și pe ce cale.

2. Un compus A cu formula brută C_8H_{10}, prin tratare cu amestec nitrant, conduce la doi izomeri: B și B′ cu formula $C_8H_9O_2N$. Prin oxidarea lui A se obține compusul C cu formula $C_7H_6O_2$; prin oxidarea izomerilor B, B′ se obțin compușii D și D′ izomeri cu E, produsul de nitrare directă al compusului C. Se cere:

a) Să se identifice structura compușilor A, B, B′, C, D, D′ și E.

b) Să se stabilească relațiile de izomerie dintre compușii D, D′ și E.

3. Se consideră următoarea schemă de reacție:



Se știe că:

– compusul A conține 90,56% C, 9,44% H și are o densitate în raport cu aerul de 3,66,

– compusul B este un acid din care 0,332 g se neutralizează cu 40 ml soluție NaOH 0,1 *N* și are masa moleculară 166,

– nitrarea lui A conduce la un singur mononitroderivat care conține 9,26% N,

– compusul D este produsul unic al oxidării lui C sau al nitrării lui B.

Să se precizeze structura compușilor A, B, C și D.

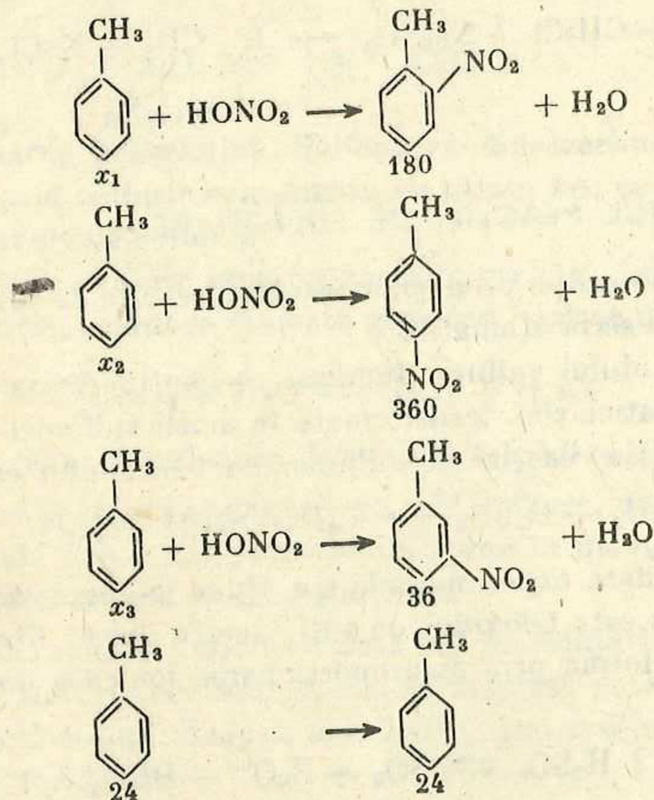
4. Cum se poate obține din benzen 3,5-dinitroclorbenzenul? Să se indice reactanții folosiți și mecanismele reacțiilor care au loc.

5. La nitrarea toluenului se obține, după îndepărtarea amestecului nitrant, un amestec cu $\rho = 1{,}2$ g/cm³, care conține 30% derivat orto-, 60% para-, 6% meta- și 4% toluen nereacționat.

a) Ce volum de toluen ($\rho = 0{,}9$ g/cm³) a fost luat în lucru pentru a obține 500 litri amestec cu compoziția de mai sus?

b) Calculați C_u, C_t și randamentul acestui proces.

Rezolvare



Amestecul final conţine 180 kg orto-, 360 kg para-, 36 kg meta- şi 24 kg toluen nerea-ţionat. S-au luat în lucru: $x_1 + x_2 + x_3 + 24 = 410{,}8$ kg toluen; $V = 456{,}45$ litri.

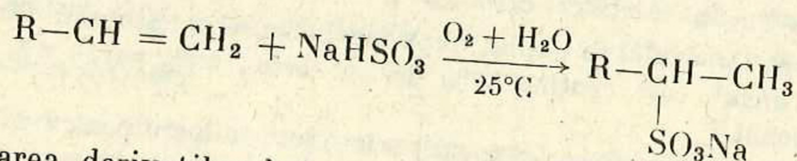
$C_u = \frac{x_2}{410{,}8} \cdot 100 = 58{,}85\%$; $\quad C_t = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{410{,}8} \cdot 100 = 94{,}16\%$ (produs uti para-nitrotoluen).

$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 = 62.5\%.$$

5.3. REACŢIA DE SULFONARE

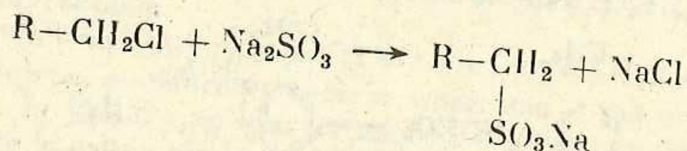
Reacţia de sulfonare reprezintă procesul chimic prin care se introduce o grupare sulfonică, $-SO_3H$, în molecula unui compus organic. Sulfonarea se realizează, în general, prin acţiunea acidului sulfuric oleum, conţinînd 5—20% trioxid de sulf liber, asupra hidrocarburilor sau unor derivaţi ai acestora.

În seria alifatică un astfel de procedeu conduce la un amestec de compuşi, deoarece în condiţiile de reacţie au loc, alături de sulfonare, şi alte procese (oxidare, izomerizare etc.). De aceea derivaţii sulfonici alifatici se obţin fie prin adiţia activată de oxigen, a sulfitului acid de sodiu, la alchene (reacţie de tip *AE*):



$$R-CH=CH_2 + NaHSO_3 \xrightarrow[25°C]{O_2 + H_2O} R-CH(SO_3Na)-CH_3$$

fie prin tratarea derivaţilor halogenaţi corespunzători, cu sulfit de sodiu, reacţie de tip *SN*:

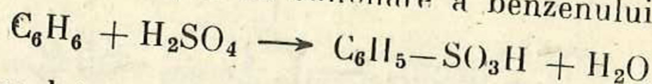


$$R-CH_2Cl + Na_2SO_3 \longrightarrow R-CH_2(SO_3Na) + NaCl$$

5.3.1. MECANISMUL REACŢIEI DE SULFONARE

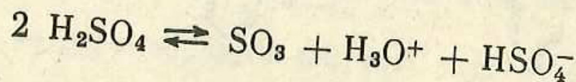
Ca urmare a importanţei produşilor rezultaţi reacţia de sulfonare este aplicată cu precădere în seria aromatică.

Sub acţiunea acidului sulfuric fumans, ce conţine trioxid de sulf liber, hidrocarburile aromatice sînt transformate în acizii sulfonici respectivi. Formulată global, ecuaţia reacţiei de sulfonare a benzenului este:



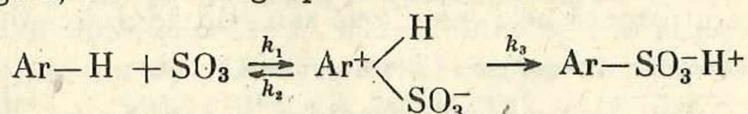
$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5-SO_3H + H_2O$$

Pe baza multor date experimentale s-a ajuns la concluzia că agentul de sulfonare propriu-zis este trioxidul de sulf; acesta există liber în sistem (în exces) sau se poate forma prin disproporţionarea ionică a două molecule de acid sulfuric.



$$2\ H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Datorită deficitului său de electroni, trioxidul de sulf, ca acid Lewis, atacă electrofil nucleul aromatic; prin perturbarea sextetului aromatic se formează un complex sigma, ionizat la gruparea nou introdusă.



$$Ar-H + SO_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ar^+\langle^{H}_{SO_3^-} \xrightarrow{k_3} Ar-SO_3^-H^+$$

Caracterul de amfion al complexului intermediar face ca, spre deosebire de alte reacții de substituție electrofilă la nucleul aromatic (nitrarea, halogenarea, alchilarea etc.), sulfonarea să fie o reacție reversibilă. Deoarece cele două constante de viteză k_2 și k_3 au valori comparabile înseamnă că din complexul sigma se poate elimina cu aceeași probabilitate fie protonul (obținîndu-se acidul sulfonic), fie gruparea sulfonică (refăcîndu-se substratul aromatic). Dacă la sulfonare substratul aromatic permite formarea mai multor derivați sulfonici izomeri, datorită reversibilității procesului, se va forma totdeauna un singur produs, fie cel determinat cinetic fie cel determinat termodinamic de condițiile de reacție adoptate. De exemplu, prin sulfonare, naftalina poate forma doi derivați sulfonici izomeri: acidul α-naftalinsulfonic și acidul β-naftalinsulfonic; dacă reacția decurge la 100°C se obține numai izomerul α, pentru că, în condițiile date aceasta are cea mai mare viteză de formare.

Dacă reacția are loc la 160°C se formează preferențial izomerul β care, din punct de vedere termodinamic, este mai stabil în aceste condiții decît izomerul α. În primul caz reacția este controlată cinetic, în cel de-al doilea caz termodinamic.

5.3.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE SULFONARE

5.3.2.1. **Sulfonarea benzenului.** Sulfonarea hidrocarburilor aromatice se poate efectua cu acid sulfuric concentrat, cu oleum sau cu trioxid de sulf, ca agenți mai importanți de sulfonare.

Folosirea acidului sulfuric impune anumite cerințe. Astfel din cauza apei ce rezultă din reacție, acidul se diluează generînd baza sa conjugată,



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

care nefiind un agent de sulfonare determină o scădere a vitezei de reacție.

Rezultă deci că în cazul sulfonării cu acid sulfuric, concentrația acestuia nu trebuie să scadă sub o anumită valoare, pînă în momentul în care toată cantitatea de hidrocarbură a fost sulfonată.

Pentru a realiza această condiție există trei posibilități: sau se lucrează cu un exces de acid sulfuric concentrat, sau se lucrează cu acid sulfuric oleum, care conține trioxid de sulf liber, de obicei 20%, sau se elimină apa de reacție, pe măsură ce se formează.

Evident, în cazul folosirii trioxidului de sulf, toate aceste inconvenien sînt înlăturate, deoarece din reacție nu rezultă apă.

Sulfonarea benzenului se realizează atît prin procedee continue cît și discoı tinue, în care se utilizează acidul sulfuric sau trioxidul de sulf.

În scop informativ în figura 17 se prezintă schema simplificată a un instalații de sulfonare continuă a benzenului, bazată pe un procedeu în caı se îndepărtează permanent apa rezultată din reacție. Procedeul se aplic și la noi în țară la Combinatul Chimic Făgăraș.

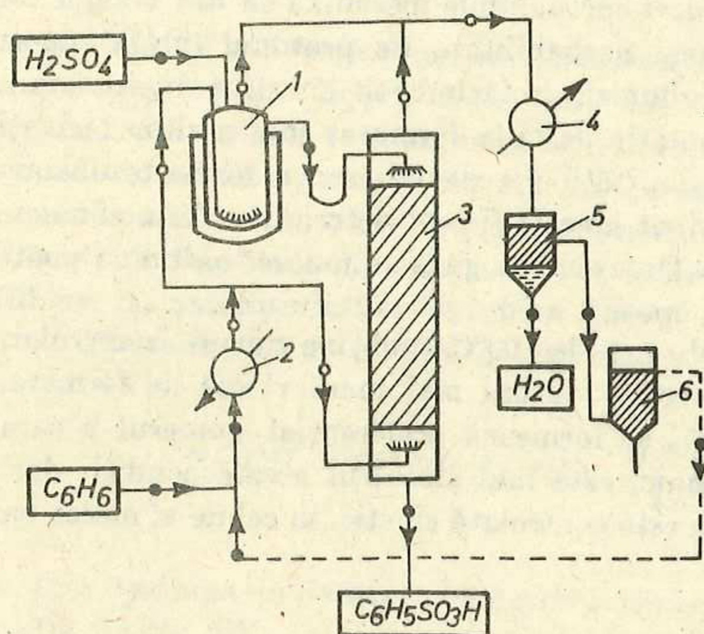


Fig. 17. Schema instalației de sulfonare continuă a benzenului:

1 — sulfonator, *2* — încălzitor-evaporator, *3* — turn de sulfonare, *4* — condensator, *5* — separator, *6* — vas de neutralizare și uscare.

Avantajul acestui procede constă în faptul că nu mai est necesar un exces de acid, cee ce elimină reacțiile secundar parazite și totodată vehicula rea și recuperarea unor mas mari de acid epuizat.

Benzenul lichid este trans format în vapori, în încăl zitorul vaporizator (*2*), ia vaporii sînt trimiși atît îı sulfonatorul (*1*), cît și în turnu de sulfonare (*3*). În sulfona torul (*1*), timpul de trecere a amestecului de reacție și tem peratura sînt astfel alese, încît numai o parte din acidu sulfuric reacționează. Pentru ca tot acidul să reacționeze amestecul este trecut în turnul de sulfonare (*3*), unde circulă în contracurent cu vaporii de benzen. Pe la partea inferioară a turnului se evacuează în mod continuu acidul benzensulfonic, care mai conține cca 3% acid sulfuric nereacționat și cca 2—3% produse secundare. Pe la partea superioară a reactorului (*1*) și a turnului de sulfonare (*3*) se evacuează, tot în mod continuu, un amestec de apă de reacție și benzen care nu a reacționat. Amestecul este condensat în condensatorul (*4*) și apoi este introdus în vasul de separare (*5*). Pe bază de diferență de densitate cele două lichide nemiscibile, apa și benzenul, se separă. Apa este eliminată pe la partea inferioară a separatorului, iar benzenul este trecut în vasul de neutralizare și uscare (*6*), după care se reintroduce în circuit.

Acidul benzensulfonic se folosește la fabricarea fenolului și în industria coloranților.

Activitate experimentală

Sinteza acidului benzensulfonic

Într-un balon de 100 ml capacitate, cu fundul rotund, se introduc 6 ml acid sulfuric fumans cu 20% SO_3 liber şi se răceşte în exterior cu apă. Se adaugă apoi, în porţiuni mici, 4 ml benzen agitînd puternic şi continuu. La adăugarea benzenului se va avea grijă să nu se introducă o nouă porţiune de benzen pînă ce porţiunea adăugată anterior nu s-a dizolvat complet. După ce adăugarea benzenului s-a terminat, se încălzeşte amestecul de reacţie pe o baie de apă la 60—70°C timp de 10—15 minute. (Dacă există benzen liber în sistem se va avea grijă să nu intre în fierbere.) Pentru separarea produsului de reacţie conţinutul balonului este transferat într-o pîlnie de picurare şi se toarnă, picătură cu picătură, într-un pahar Berzelius ce conţine 50 ml soluţie saturată de clorură de sodiu, răcită în exterior cu gheaţă. Prin agitare cu o baghetă de sticlă precipită sarea de sodiu a acidului benzensulfonic ($C_6H_5-SO_3Na$) sub formă de foiţe sidefate. După filtrare cristalele obţinute pot fi recristalizate din alcool.

Sinteza acidului sulfanilic (pentru cercul de chimie)

Acidul *p*-aminobenzensulfonic sau acidul sulfanilic se obţine prin încălzirea timp îndelungat (2—4 ore) a sulfatului de anilină rezultat la tratarea anilinei cu acid sulfuric. În acest scop se procedează după cum urmează.

Într-o eprubetă mai largă, curată şi perfect uscată se introduc 10 ml acid sulfuric concentrat 96% peste care se toarnă, în picături, 3 ml anilină proaspăt distilată agitînd continuu. Se încălzeşte apoi amestecul pe o baie de nisip la 180—200°C timp de 2—4 ore. Amestecul de reacţie se răceşte parţial şi apoi se toarnă într-un pahar ce conţine 20 ml apă rece. Acidul sulfanilic format se depune sub formă de cristale care se filtrează şi se spală, pe filtru, cu apă rece. Se poate purifica prin recristalizare din apă.

Exerciţii şi probleme

1. Pentru obţinerea acidului sulfanilic se introduc într-un balon 10 ml soluţie acid sulfuric 96% în exces şi apoi 3 ml anilină ($\rho = 0,9$ g/cm^3) încălzindu-se timp de 2—4 ore. Considerînd că la operaţiile de filtrare, spălare şi purificare se pierde 25% din substanţa obţinută, determinaţi care va fi masa de acid sulfanilic obţinută. Formulaţi mecanismul reacţiei din punctul de vedere al caracterului acido-bazic al sistemului şi al efectelor de orientare.

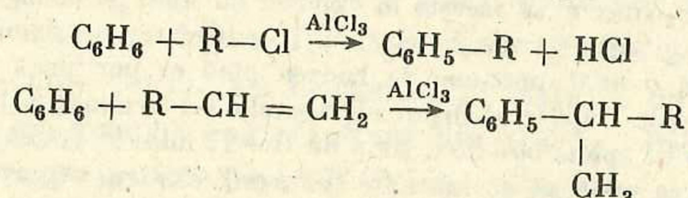
2. Pentru sulfonarea toluenului se foloseşte H_2SO_4 98% în exces. Ştiind că numai 40% din H_2SO_4 reacţionează şi că s-a obţinut 1720 g produs de reacţie, să se calculeze masa de H_2SO_4 luată în lucru şi masa de oleum ce conţine 20% SO_3 liber, necesar pentru a-l face reutilizabil în condiţiile sulfonării de mai sus.

3. La temperatura de 160°C are loc sulfonarea naftalinei cu H_2SO_4 de concentraţie 98% acid folosit în exces de 40% faţă de cantitatea necesară. Ştiind că raportul molar între acidul α-naftalinsulfonic şi β-naftalinsulfonic este de 1 : 6 să se determine compoziţia masei de reacţie obţinută din 1 792 kg naftalină, care se consumă integral. Se va considera că apa rezultată din reacţie se elimină.

5.4. REACŢIA DE ALCHILARE

Procesul chimic prin care se înlocuieşte unul sau mai mulţi atomi de hidrogen, în molecula unui compus organic, cu radicali alchil, R, se numeşte reacţie de alchilare. În principal, acest proces se realizează pe următoarele căi:

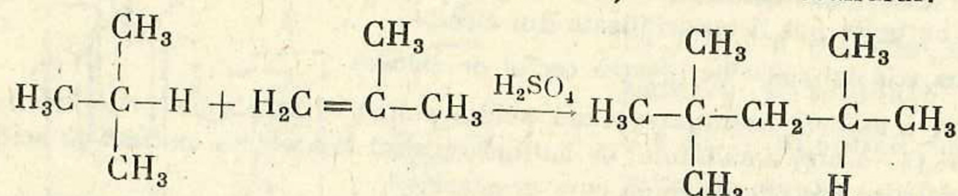
a) Substituirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon aromatic cu hibridizare sp^2; de exemplu, alchilarea arenelor cu halogenuri de alchil sau cu alchene în prezența unui acid Lewis (clorură de aluminiu anhidră), numită reacția Friedel-Crafts, a cărei formulare globală este:



$$C_6H_6 + R-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-R + HCl$$

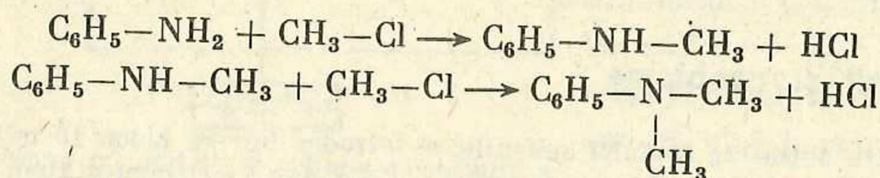
$$C_6H_6 + R-CH = CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)-R$$

b) Substituirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon alifatic terțiar, cu hibridizare sp^3 de exemplu, alchilarea izobutanului cu izobutenă în cataliză acidă (acid sulfuric conc.) pentru obținerea izooctanului:



$$H_3C-CH(CH_3)-CH_3 + H_2C = C(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

c) Substituirea unui atom de hidrogen legat de un alt atom decît cel de carbon (de azot, de oxigen etc.) cum este cazul alchilării aminelor sau a fenolilor. În primul caz se obțin amestecuri de amine (secundare și terțiare). De exemplu, la alchilarea anilinei cu clorură de metil rezultă metilanilina și, respectiv, dimetilanilina:



$$C_6H_5-NH_2 + CH_3-Cl \longrightarrow C_6H_5-NH-CH_3 + HCl$$

$$C_6H_5-NH-CH_3 + CH_3-Cl \longrightarrow C_6H_5-N(CH_3)-CH_3 + HCl$$

ambii compuși fiind intermediari importanți în sinteza unor coloranți.

În cazul fenolilor, care participă la reacție sub formă de fenoxizi alcalini, se obțin eteri micști ca, de exemplu, metil-fenil-eterul sau anisolul, folosit ca solvent:



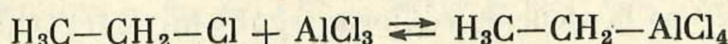
$$C_6H_5-ONa + CH_3I \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3 + NaI$$

5.4.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE ALCHILARE

Dintre variantele enumerate mai sus, un interes major îl prezintă alchilarea hidrocarburilor aromatice. Cunoscută sub numele de reacție Friedel-Crafts, ea constă în tratarea unei arene cu o halogenură de alchil, în cataliză acidă, în prezența unui acid Lewis (de exemplu, halogenură de aluminiu, de fier etc.). Produsul de reacție îl constituie un omolog cu catenă laterală al arenei folosite.

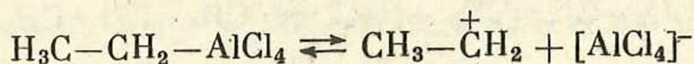
Reacția de alchilare a arenelor decurge prin mecanismul obișnuit al substituției electrofile la nucleul aromatic, reactantul fiind carbocationul alchil rezultat din interacția halogenurii de alchil cu catalizatorul. De exemplu, în

cazul alchilării benzenului cu clorură de etil, în prezență de clorură de aluminiu anhidră, are loc următoarea sucesiune de reacții: acidul Lewis (clorura de aluminiu) formează cu clorura de etil o sare,



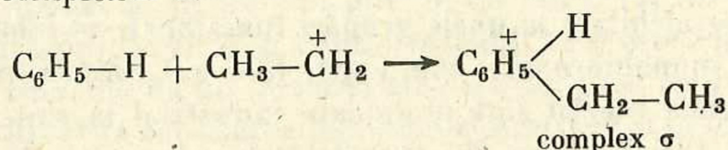
$$H_3C-CH_2-Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons H_3C-CH_2-AlCl_4$$

care se scindează heterolitic, cu ușurință, conform reacției:

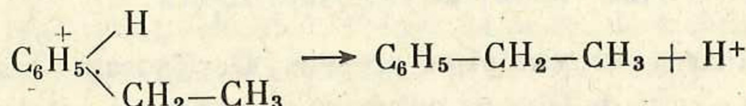


$$H_3C-CH_2-AlCl_4 \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H_2 + [AlCl_4]^-$$

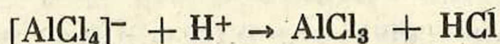
Reactantul electrofil format, carbocationul etil, atacă nucleul aromatic cu care formează complexul σ:



Cedarea, ca proton, a hidrogenului de la centrul de reacție din complexul σ conduce la produsul de reacție — etilbenzenul,

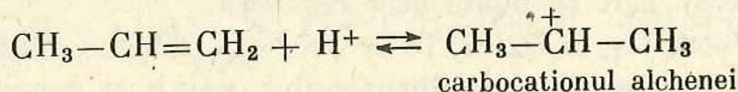


catalizatorul regenerîndu-se într-un proces de tip acidobazic:



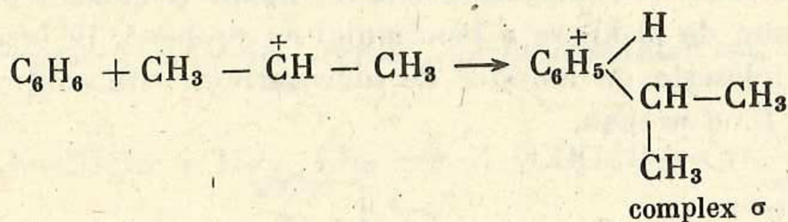
$$[AlCl_4]^- + H^+ \rightarrow AlCl_3 + HCl$$

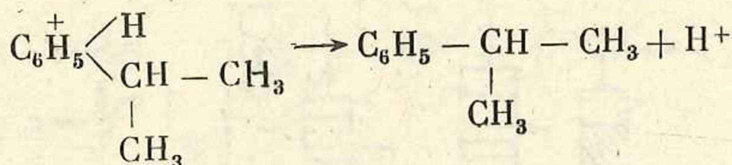
Ca agent de alchilare, în afară de halogenuri de alchil, pot fi folosite și alchenele în prezența acizilor tari (acid sulfuric). Reactantul electrofil este, în acest caz, carbocationul alchenei, rezultat din transferul unui proton de la acid la dubletul electronic π al dublei legături; de exemplu, în cazul alchilării benzenului cu propenă, în prezența acidului sulfuric, au loc reacțiile:



$$CH_3-CH=CH_2 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

carbocationul alchenei





Produsul final de reacție este izopropilbenzenul și nu propilbenzenul deoarece la fixarea protonului alchena formează un carbocation secundar, care este mai stabil decît cel primar (vezi 5.1.1).

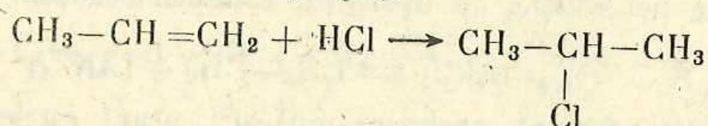
Dacă la alchilarea benzenului cu alchene, clorura de aluminiu nu este perfect anhidră, reacția de alchilare nu mai decurge printr-un carbocation format prin transfer de proton. Cu urme de apă (existentă în mod normal în

orice sistem chimic obişnuit) clorura de aluminiu hidrolizează cu formare de mici cantităţi de acid clorhidric:



$$AlCl_3 + 3HOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Acesta se adiţionează la alchenă, conform regulii lui Markovnikov, formînd o clorură de izoalchil (clorură de izopropil):



$$CH_3-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

care apoi participă la reacţia de alchilare în modul descris mai înainte.

În reacţiile de alchilare la unele grupări funcţionale se folosesc halogenuri de alchil, alcooli monohidroxilici sau, foarte frecvent, sulfaţi (neutri sau acizi) de alchil. Asemenea reacţii sînt practicate industrial la sinteza coloranţilor în scopul îmbunătăţirii unora din proprietăţile coloristice ale acestora.

5.4.2. APLICAŢII ALE REACŢIEI DE ALCHILARE

5.4.2.1. **Alchilarea benzenului cu propenă.** Desfăşurarea reacţiei de alchilare depinde de o serie de factori: natura şi concentraţia catalizatorului, temperatura, presiunea, raportul reactanţilor etc., factori care influenţează atît viteza de reacţie cît şi conversiile în produs util şi în produse secundare.

În cazul alchilării benzenului cu propenă, dacă se lucrează în fază lichidă, trebuie folosiţi catalizatori mai activi, ca de exemplu clorura de aluminiu, acidul fluorhidric sau acidul sulfuric.

La alchilarea benzenului în fază de vapori, se poate lucra cu un catalizator mai puţin activ, de exemplu acidul fosforic, depus pe un suport de kieselgur (dioxid de siliciu), care se poate uşor regenera.

În scop informativ în figura 18 se prezintă schema simplificată a unei instalaţii de fabricare a izopropilbenzenului, numit şi cumen, pe baza unui procedeu continuu de alchilare a benzenului cu propenă, în fază de vapori.

Practic, se foloseşte un amestec de hidrocarburi care conţine cca 40% propenă, restul fiind propan.

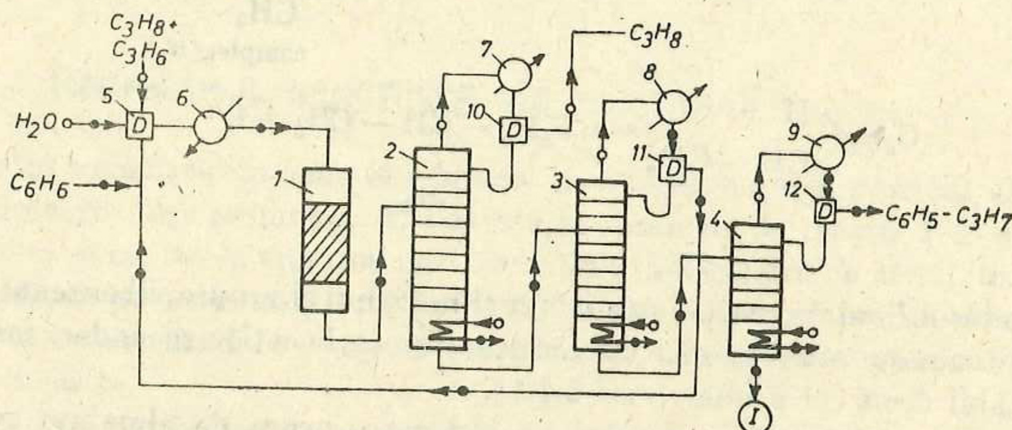


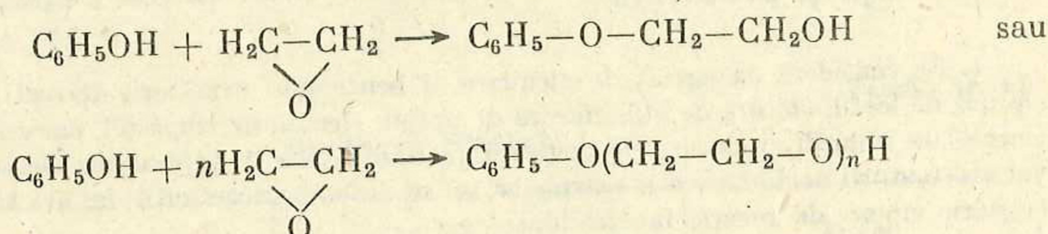
Fig. 18. Schema instalaţiei de fabricare continuă a cumenului:
1 — reactor de alchilare; *2, 3, 4* — coloane de distilare; *5, 10, 11, 12* — dozatoare; *6* — încălzitor; *7, 8, 9* — condensatoare; *I* — reziduu.

Catalizatorul se găsește „în strat fix" în reactorul (*1*) și conține cca 65% P_2O_5 și 25% SiO_2. Cu ajutorul dozatorului (*5*) se amestecă benzenul cu pro-enă în raport molar de 5:1 (printr-un exces mare de benzen se evită formarea iizopropilbenzenului) adăugîndu-se totodată și mici cantități de apă, pentru ctivarea catalizatorului.

Amestecul este încălzit în încălzitorul (*6*) și apoi este introdus în reactorul le alchilare, în care se menține o temperatură de cca 250°C și o presiune de ca 25 atm.

Masa de reacție, care iese pe la partea inferioară a reactorului, este apoi separată în componente, în trei coloane de distilare: (*2*) (*3*) și (*4*). În prima coloană se separă propanul, în a doua benzenul, care este recirculat, iar în a treia se separă cumenul de un reziduu alcătuit din produse secundare. Cumenul este întrebuințat la fabricarea fenolului și acetonei și la obținerea α-metil-stirenului (monomer de bază la fabricarea cauciucului sintetic).

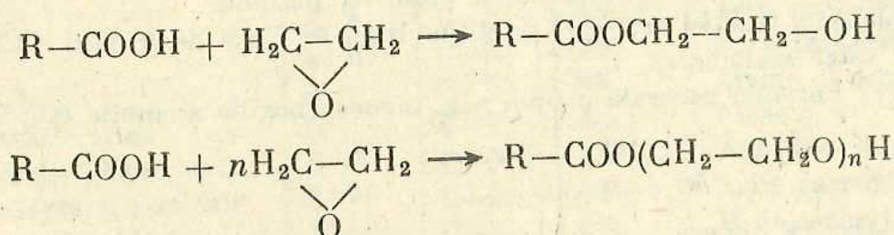
5.4.2.2. **Alchilări cu oxid de etenă.** Oxidul de etenă se caracterizează printr-o mare reactivitate chimică. Folosit ca agent de alchilare al unor substanțe care conțin un atom de hidrogen activ, de exemplu: alcooli, fenoli, acizi, amine, el permite formarea unor noi legături O—C sau N—C. Întrucît în aceste reacții se introduce gruparea etoxi, $-CH_2-CH_2-O-$, într-o altă moleculă, ele se mai numesc și reacții de etoxilare sau etoxilări, iar în cazul introducerii mai multor grupări, polietoxilări. Prin etoxilarea fenolului se obține un hidroxi-eter sau un hidroxi-polieter:



$$C_6H_5OH + H_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow C_6H_5-O-CH_2-CH_2OH \quad \text{sau}$$

$$C_6H_5OH + nH_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow C_6H_5-O(CH_2-CH_2-O)_nH$$

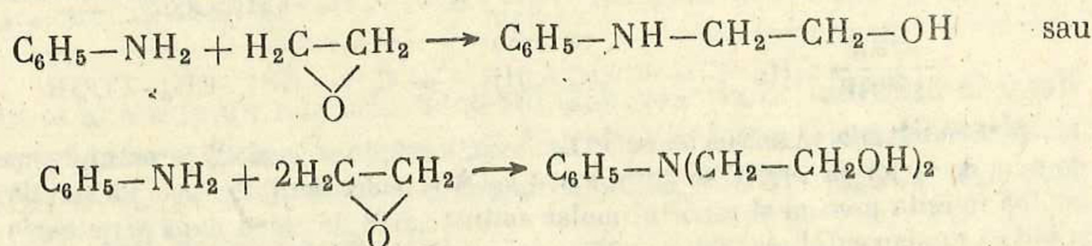
Prin etoxilarea acizilor se formează un hidroxi-ester sau un hidroxi-ester polietoxilat:



$$R-COOH + H_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow R-COOCH_2-CH_2-OH$$

$$R-COOH + nH_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow R-COO(CH_2-CH_2O)_nH$$

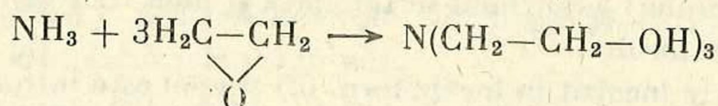
Prin etoxilarea aminelor rezultă:



$$C_6H_5-NH_2 + H_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow C_6H_5-NH-CH_2-CH_2-OH \quad \text{sau}$$

$$C_6H_5-NH_2 + 2H_2C\underset{O}{-}CH_2 \longrightarrow C_6H_5-N(CH_2-CH_2OH)_2$$

adică N-(beta hidroxietil)-anilină sau N,N-di(beta-hidroxietil)-anilină, su-
ştanţe în care apare o nouă legătură azot-carbon. Analog poate fi etoxilat
amoniacul, în care caz se formează mono-, di- sau trietanolamina.



trietanolamină

Din grupa produselor polietoxilate fac parte agenţii activi de suprafaţ
neionici. Aceştia sînt substanţe care modifică proprietăţile superficiale a
lichidelor în care sînt dizolvaţi. În funcţie de proprietăţile şi întrebuinţări
pe care le au, agenţii activi de suprafaţă se împart în: detergenţi sau agen
de spălare, agenţi de dispersie, agenţi de spumare etc. Potrivit unei alte clas
ficări, care are drept criteriu capacitatea de ionizare a acestor substanţe
agenţii activi de suprafaţă se împart în neionici şi ionici. Cei ionici se subîmpar
la rîndul lor, în anionici, cationici şi amfolitici.

Ca materii prime, care se supun etoxilării în vederea obţinerii unor agenţ
activi de suprafaţă, menţionăm alcoolii graşi, acizii graşi, grăsimile, aminele ş
alchilfenolii.

Catalizatorii folosiţi în reacţiile de polietoxilare sînt, de obicei, hidroxizi
alcalini.

Exerciţii şi probleme

1. Se consideră ca agenţi de alchilare ai benzenului următorii derivaţi halogenaţi
clorură de metil, clorură de etil, clorură de propil, clorură de izopropil, clorură de n-butil
clorură de izobutil şi clorură de terţbutil. Ţinînd seama de interacţiile electronice şi de
variaţia naturii acido-bazice a sistemelor, să se ordoneze reactanţii de mai sus în sensu
creşterii vitezei de reacţie la alchilare.

2. Printr-o reacţie de alchilare a fost obţinut un acid monocarboxilic aromatic care
conţine 72% C. Se cere:

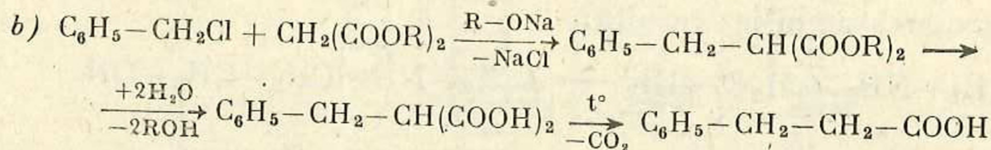
a) formula moleculară a acidului şi izomerii posibili;

b) mecanismul reacţiei prin care se obţine izomerul lipsit de grupări $-CH_3$, folosind
varianta cu ester malonic.

Rezolvare: Formula generală a unui acid monocarboxilic aromatic este $C_nH_{2n-8}O_2$

$$100 \ldots\ldots\ldots\ldots 72$$
$$14n + 24 \ldots\ldots\ldots\ldots 12n \qquad n = 9$$

a) $C_9H_{10}O_2$; 14 izomeri



$$b)\ C_6H_5-CH_2Cl + CH_2(COOR)_2 \xrightarrow[-NaCl]{R-ONa} C_6H_5-CH_2-CH(COOR)_2 \longrightarrow$$
$$\xrightarrow[-2ROH]{+2H_2O} C_6H_5-CH_2-CH(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ} C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$$

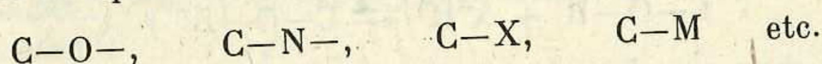
3. Prin alchilarea anilinei cu oxid de etenă, lucrîndu-se cu 25% (procent de masă) exces
de oxid de etenă, la 200° C se obţin 1 370 kg N-(β-hidroxietil)-anilină. Să se afle masa de
anilină folosită precum şi raportul molar anilină : oxid de etenă după terminarea reacţiei,
ştiind că randamentul reacţiei este 75%, iar puritatea anilinei este de 90%.

5.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

Reacția de hidroliză reprezintă procesul chimic prin care o grupare funcțională (atomi sau grup de atomi) este înlocuită cu gruparea hidroxil; caracteristic pentru această reacție este prezența unui mare exces de apă care funcționează ca agent de hidroliză, în mediu acid sau bazic.

Reacția de hidroliză poate fi aplicată unui mare număr de clase de compuși organici, ca: derivați funcționali ai acizilor carboxilici, ai compușilor carbonilici, derivați halogenați, produși ai reacției de condensare (sau policondensare) care a fost însoțită de eliminare de apă, derivați organo-metalici.

În reacțiile de hidroliză au loc numai scindări heterolitice ale unor legături heterogene de tipul:



Asemenea scindări heterolitice pot avea loc nu numai în prezența apei (hidroliză) ci și în prezența altor solvenți, ca: etanol, acid acetic etc.; în aceste cazuri procesul este denumit, corespunzător, etanoliză, acetoliză etc. și, în general, *solvoliză*.

Ca urmare a diversității de compuși ce pot fi hidrolizați, și a naturii diferite a mediilor de reacție, reacția de hidroliză nu va putea decurge după un mecanism unic; de la caz la caz, hidroliza poate fi o reacție de substituție nucleofilă sau electrofilă sau o reacție de adiție nucleofilă urmată de o eliminare. O imagine globală a acestor multiple posibilități se poate desprinde din datele tabelului nr. 11.

Tabelul nr. 11

Reacții de hidroliză

Clasa de compuși organici	Catalizator*	Legătura scindată	Tipul reacției	Produși
Esteri	A, B	C—O	*SN*	Alcooli + acizi
Amide	A, B	C—N	*SN*	Acizi carboxilici
Nitrili	A, B	C—N	*AN*	Acizi carboxilici
Amine acilate	A	C—N	*SN*	Amine + acizi
Deriv. monohalogenați	B	C—X	*SN*	Alcooli
Deriv. dihalogenați geminali	B	C—X	*SN*	Aldehide-cetone
Deriv. trihalogenați geminali	B	C—X	*SN*	Acizi carboxilici
Comp. organo-metalici	A	C—M	*SE*	Hidrocarburi

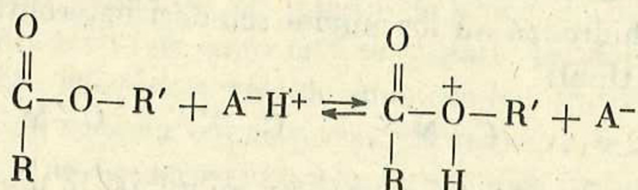
* A = acid, B = bază.

Deoarece apa este un reactant nucleofil slab, reacția de hidroliză necatalizată decurge extrem de încet; de aceea la hidroliză se folosesc catalizatori acizi (HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4 etc.) sau bazici ($NaOH$, KOH, Na_2CO_3 etc.) care măresc apreciabil viteza de reacție.

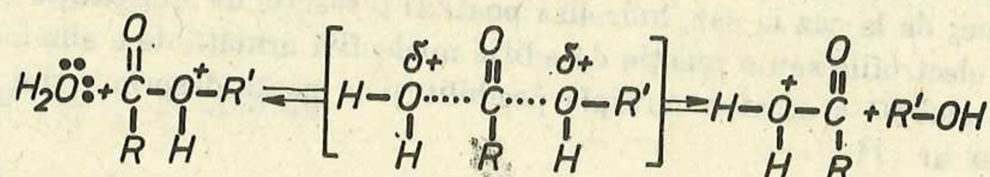
Cel mai adesea, reacțiile de hidroliză decurg ca reacții de substituție nucl... filă dimoleculară, cu mecanism de tip SN_2, deși, așa cum se observă din ta... lul nr. 11, sînt posibile și alte mecanisme.

A) În cazul derivaților funcționali ai acizilor carboxilici, de exemplu ... ester, reacția de hidroliză, *în cataliză acidă*, decurge ca o substituție nucleofi... în modul următor:

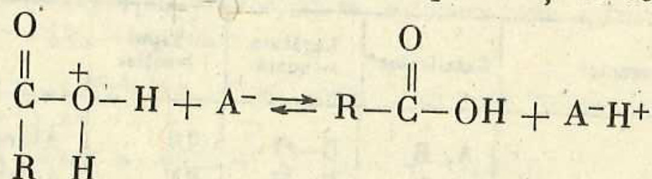
— sub acțiunea catalizatorului, prin transferarea unui proton, esterul f... mează un ion oxoniu:



În continuare procesul decurge într-o succesiune de etape care, fiecare ... parte, reprezintă un echilibru acido-bazic. În etapa determinantă de vitez... ionul oxoniu (acid conjugat) reacționează cu apa (bază) formînd starea d... tranziție; din acesta se elimină o moleculă de alcool (o nouă bază) și se formeaz... un nou ion oxoniu (un nou acid conjugat).



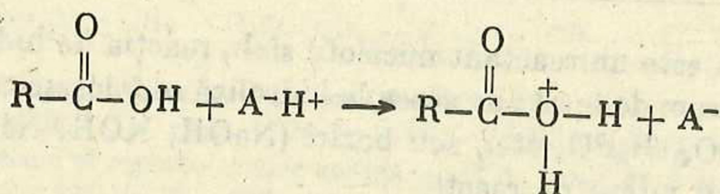
Sub acțiunea bazei conjugate din mediu ionul oxoniu nou format eliberează un proton; se formează acidul carboxilic respectiv și se reface catalizatorul

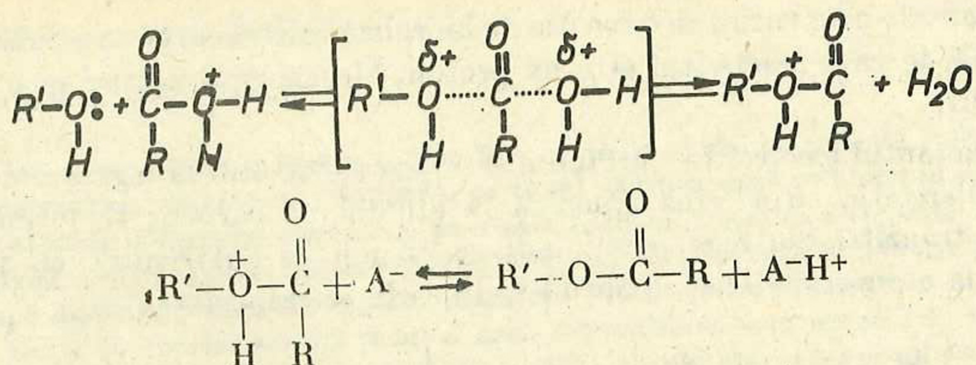


În cataliză acidă hidroliza esterilor este un proces reversibil, sistemul ester-apă fiind în echilibru cu sistemul acid-alcool:



În acest sens hidroliza unui ester este procesul opus esterificării, care la rîndul său este tot o reacție de tip SN, ce decurge după același mecanism, dar inversat, și anume:

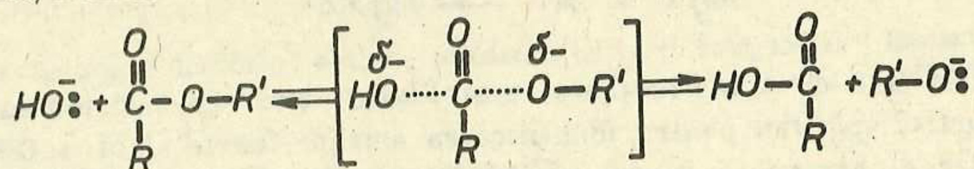




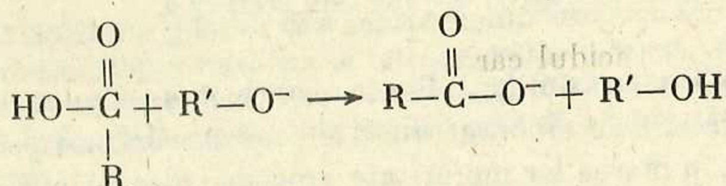
Echilibrul, exprimat mai sus, este deplasat în sensul dorit prin folosirea unui exces dintr-unul din reactanţi: apă în cazul hidrolizei (deplasarea echilibrului spre stînga), respectiv alcool în cazul esterificării (deplasarea echilibrului spre dreapta).

În cataliza bazică, reversibilitatea reacţiei de hidroliză a unui ester este eliminată din cauza formării ionului carboxilat. Mecanismul hidrolizei bazice a unui ester poate fi reprezentat astfel:

— reactantul nucleofil (ionul hidroxil) atacă substratul la atomul de carbon carbonilic, formînd cu acesta o stare de tranziţie care elimină un ion alcoxid:



— deoarece ionul alcoxid format este o bază tare, el acceptă un proton de la acidul carboxilic format:



Se obţine astfel alcoolul corespunzător şi sarea acidului carboxilic cu metalul bazei folosite (ionul carboxilat). Deoarece această ultimă etapă a procesului este ireversibilă, întreg procesul de hidroliză bazică a unui ester decurge ireversibil.

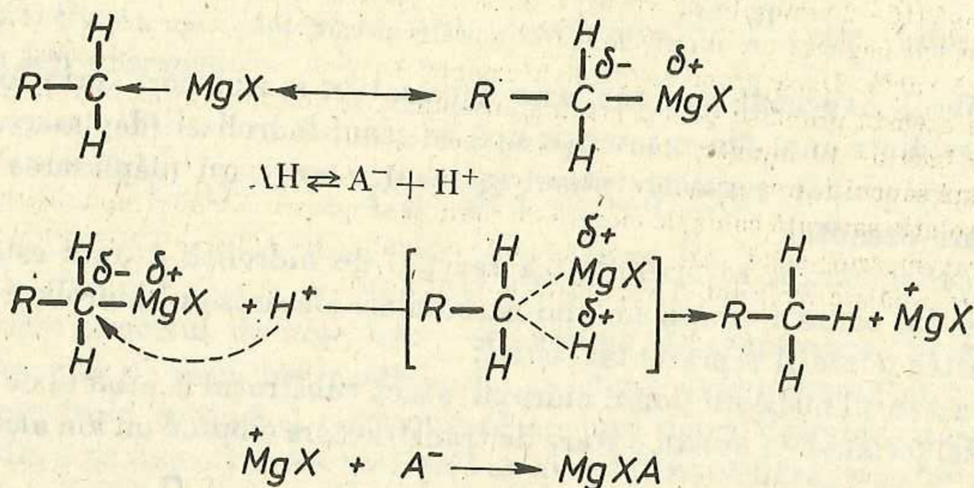
Hidroliza bazică a esterilor este cunoscută şi sub denumirea de *saponificare*, termen extins apoi, incorect, şi la alte procese hidrolitice. Această denumire provine de la reacţia de hidroliză bazică a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizi graşi superiori), cînd produsul de reacţie îl constituie glicerina (alcoolul corespunzător) alături de săpun (sărurile acizilor graşi superiori) a cărui importanţă este cunoscută.

B) O caracteristică cunoscută a compuşilor organomagnezieni o constituie marea lor sensibilitate faţă de urmele de apă care îi descompun cu formarea hidrocarburii respective.



În realitate este vorba de o reacție de hidroliză care decurge ca o substituți electrofilă, în care reactantul este un proton. Mecanismul acestei reacții est următorul:

— reactantul electrofil — protonul — atacă substratul la legătura carbon metal polarizată, cu sarcină anionică la atomul de carbon; se formează o stare de tranziție din care, eliminîndu-se un ion de halogenură, cu sarcină pozitivă la atomul metalic, se obține hidrocarbura respectivă:



Reacția este de o foarte mare sensibilitate, derivații organomagnezieni fiind reactivi specifici pentru identificarea acizilor foarte slabi, sau chiar a subacizilor, de exemplu a acetilenei ($pK_a = 25$).

5.5.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE HIDROLIZĂ

5.5.2.1. **Hidroliza grăsimilor.** Pentru obținerea săpunurilor, cunoscute încă din antichitate, s-au elaborat diferite procedee bazate pe hidroliza alcalină a grăsimilor, în marea lor majoritate procedee discontinue.

Procedeele moderne sînt continue și se caracterizează prin faptul că într-un interval de timp de ordinul minutelor se realizează atît hidroliza grăsimii cît și separarea acizilor grași (sau săpunului) de glicerină.

În industria săpunurilor se mai exploatează încă instalații bazate pe procedee discontinue care sînt totuși mult perfecționate față de procedeele vechi.

În procedeele discontinue se lucrează fie la presiune atmosferică în prezența unui catalizator, fie sub presiune, atît catalitic cît și necatalitic. În procedeele continue se lucrează numai sub presiune, necatalitic sau catalitic. Dacă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea acizilor grași și se lucrează catalitic, drept catalizator se folosește acidul sulfuric. Dacă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea unui săpun, se folosesc catalizatori bazici, de exemplu hidroxidul de sodiu, care, pe lîngă acțiunea catalitică, transformă și acizii grași în săruri (săpunuri).

Activitate experimentală

Hidroliza unei grăsimi

Într-o capsulă de porțelan se pun 3—5 g dintr-o grăsime animală (untură de porc, seu de vacă sau de oaie etc.) împreună cu 10 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 30%. Se încălzește la fierbere amestecul, pe o baie de nisip, amestecînd continuu cu o baghetă de sticlă, pentru a evita șocurile de fierbere. Din timp în timp se adaugă mici cantități de apă distilată pentru a compensa pierderile provocate de evaporare.

După 15—20 minute se verifică dacă saponificarea este terminată; se pun cîteva picături (cu bagheta de amestecare) din amestecul cald într-o eprubetă cu 5—6 ml apă distilată caldă. Dacă proba se dizolvă complet se poate considera hidroliza terminată; dacă la această probă se separă grăsime insolubilă, se continuă încălzirea amestecului de reacție încă 5—10 minute, după care se verifică din nou.

Cînd saponificarea grăsimii folosite este totală, în amestecul cald de reacție se adaugă 20 ml soluție saturată caldă de clorură de sodiu și se amestecă bine. După răcire, se separă un strat superior solid care este săpunul de sodiu, ale cărui proprietăți (emulsionare, spumare, spălare etc.) pot fi verificate în continuare.

Exerciții și probleme

1. Se supun hidrolizei alcaline următorii derivați halogenați: 1-brometan, 2-brompropan, 2-metil-2-brompropan, fenilbrommetan, difenilbrommetan și trifenilbrommetan. Se cere:

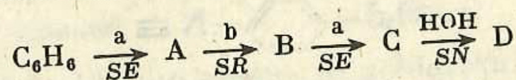
a) Scrierea ecuațiilor chimice respective.

b) Care din acești compuși halogenați va reacționa cel mai ușor și de ce?

c) Care din acești compuși halogenați va reacționa cel mai greu și de ce?

2. O masă de 34,4 g grăsime este supusă saponificării cu 400 cm^3 soluție de 0,5 *N* hidroxid de potasiu. După saponificarea totală a grăsimii, excesul de hidroxid de potasiu este neutralizat de 40 g soluție HCl cu o concentrație 7,3%. Determinați indicele de saponificare al grăsimii, adică numărul de mg hidroxid de potasiu necesar pentru a saponifica 1 g grăsime.

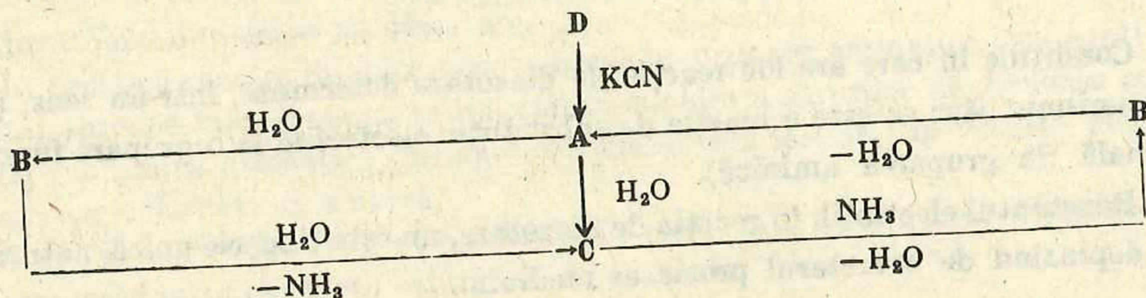
3. Se consideră următoarea schemă de reacție:



$$C_6H_6 \xrightarrow[SE]{a} A \xrightarrow[SR]{b} B \xrightarrow[SE]{a} C \xrightarrow[SN]{HOH} D$$

Știind că substanța D este un acid monocarboxilic care conține 23,53% oxigen să se indice: izomerii substanței D, structura compușilor A, B, C, natura reactanților a și b, mecanismul reacțiilor respective.

4. Se consideră următoarea schemă de reacție:

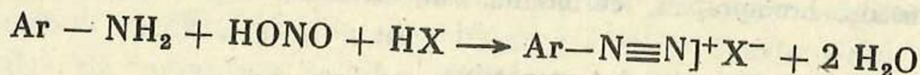


Ştiind că substanţa D este un derivat halogenat monobromurat primar care conţ 65% brom, se cere: formula moleculară a compusului D, natura chimică a compuşilor B, C; ecuaţiile chimice şi tipul reacţiilor care au loc; mecanismul reacţiei prin care A transformă în C.

5.6. REACŢIA DE DIAZOTARE

Reacţia de diazotare reprezintă procesul de obţinere a unei sări de diazon dintr-o amină. Această reacţie a fost descoperită la 1858 de P. Gries şi stă şi astăzi la baza unei vaste fabricaţii industriale, — obţinerea coloranţil azoici; în egală măsură reacţia de diazotare este importantă în sinteza de labo rator deoarece datorită proprietăţilor chimice speciale ale sărurilor de diazoni se poate realiza transformarea aminelor primare în multe alte clase de compu organici (hidrocarburi, alcooli, fenoli, derivaţi halogenaţi, nitrili, azoderivaţ hidrazoderivaţi etc.).

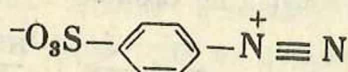
La reacţia de diazotare participă aminele primare aromatice şi acidu azotos; caracterul protic al mediului de reacţie este asigurat de prezenţa aci zilor minerali tari în soluţii apoase. În formă generală reacţia de diazotare poate fi reprezentată astfel:



$$Ar-NH_2 + HONO + HX \longrightarrow Ar-N{\equiv}N]^+X^- + 2\,H_2O$$

Acidul azotos necesar în reacţie este preparat chiar în sistem dintr-o sare a sa (azotit de sodiu) şi acidul mineral din mediu.

Sărurile de diazoniu sînt uşor solubile în soluţiile apoase în care apar şi în care sînt puternic ionizate. În unele cazuri solubilitatea lor în apă este însă foarte scăzută (de exemplu, percloraţii de diazoniu) sau ionizarea are loc intern cu formarea unui amfion, cum este, de exemplu, sarea de diazoniu a acidului sulfanilic:



$$^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N$$

Din mediile în care se formează, sărurile de diazoniu nu sînt, de obicei, izolate ci sînt folosite ca atare, sub formă de soluţii apoase.

5.6.1. MECANISMUL REACŢIEI DE DIAZOTARE

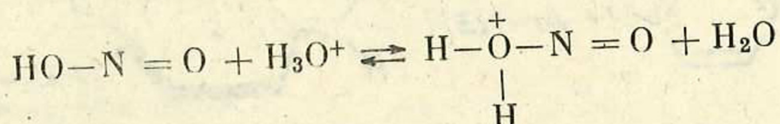
Condiţiile în care are loc reacţia de diazotare determină, într-un sens, şi mecanismul său; ea este o reacţie de substituţie electrofilă la o grupare funcţională (la gruparea aminică).

Reactantul electrofil, în reacţia de diazotare, nu este o specie unică, natura sa depinzînd de caracterul protic al mediului.

În soluții apoase acide, acidul azotos funcționează ca o bază, acceptă de la acidul mineral un proton și generează reactantul electrofil, sub forma acidului său conjugat, ionul nitrozacidiu:

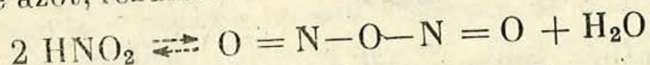


$$H^+A^- + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$



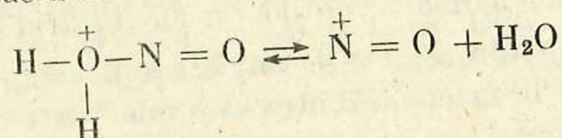
$$HO-N=O + H_3O^+ \rightleftharpoons H-\overset{+}{O}(H)-N=O + H_2O$$

În soluții acide foarte diluate sau chiar în soluții neutre, reactantul electrofil este trioxidul de azot, rezultat din reacția de autoprotoliză a acidului azotos:



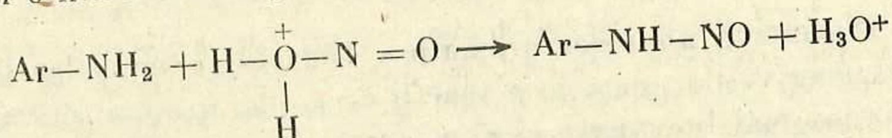
$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons O=N-O-N=O + H_2O$$

În soluții puternic acide (de exemplu acid sulfuric concentrat) reactantul electrofil al reacției de diazotare este ionul nitrozoniu rezultat din eliminarea apei din ionul nitrozacidiu:



$$H-\overset{+}{O}(H)-N=O \rightleftharpoons \overset{+}{N}=O + H_2O$$

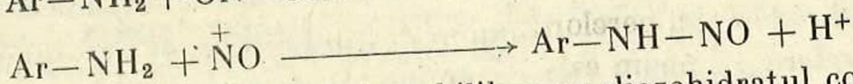
Indiferent de forma sa, reactantul electrofil funcționează ca agent de nitrozare; într-un prim stadiu al procesului acesta transformă amina primară aromatică într-o nitrozamină, principalul intermediar al reacției.



$$Ar-NH_2 + H-\overset{+}{O}(H)-N=O \longrightarrow Ar-NH-NO + H_3O^+$$

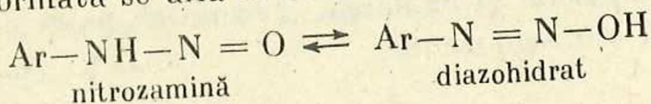


$$Ar-NH_2 + ON-ONO \longrightarrow Ar-NH-NO + HNO_2$$



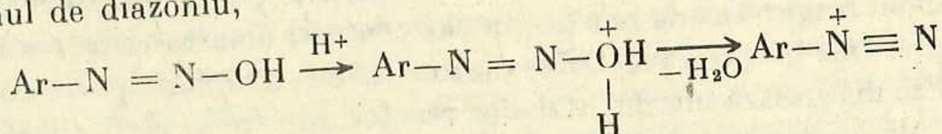
$$Ar-NH_2 + \overset{+}{N}O \longrightarrow Ar-NH-NO + H^+$$

Nitrozamina formată se află în echilibru cu diazohidratul corespunzător:



$$\underset{\text{nitrozamină}}{Ar-NH-N=O} \rightleftharpoons \underset{\text{diazohidrat}}{Ar-N=N-OH}$$

Prin intervenția unui proton din mediu, diazohidratul elimină apă și generează ionul de diazoniu,



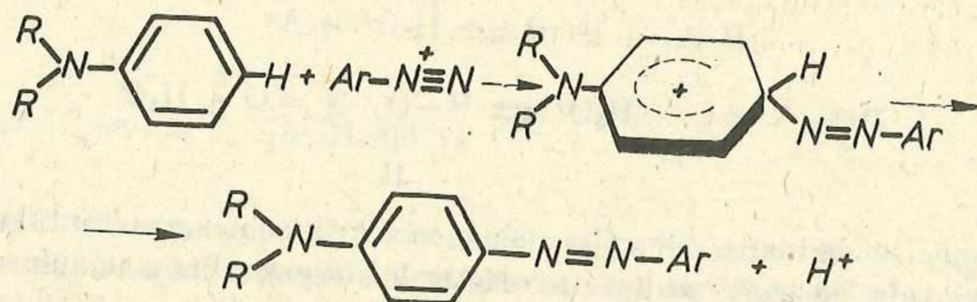
$$Ar-N=N-OH \xrightarrow{H^+} Ar-N=N-\overset{+}{O}(H)H \xrightarrow[-H_2O]{} Ar-\overset{+}{N}\equiv N$$

produsul final al reacției de diazotare.

În practică reacția de diazotare a aminelor primare aromatice este continuată, aproape întotdeauna, cu reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu fenoli sau amine aromatice (primare, secundare sau terțiare) în vederea obținerii unor coloranți de sinteză.

Reacția de cuplare este tot o substituție electrofilă, ca și cea de diazotare, în care reactantul electrofil este ionul de diazoniu.

Mecanismul acestei reacţii este cel obişnuit al unei substituţii electrofi în seria aromatică. De exemplu, în cazul cuplării unei sări de diazoniu cu amină terţiară aromatică, mecanismul de reacţie se poate formula astfel:



În funcţie de natura componentei de cuplare se vor stabili şi condiţiile de desfăşurare a acestei reacţii, şi anume:

— în cazul fenolilor cuplarea are loc în mediu alcalin ($pH = 8-9$);

— în cazul aminelor, cuplarea are loc în mediu acid ($pH = 6-2$).

Azoderivaţii obţinuţi în reacţia de cuplare sînt compuşi intens coloraţi şi diversitatea lor stă la baza uneia dintre cele mai vaste clase de coloranţi de sinteză — coloranţii azoici.

5.6.2. APLICAŢII ALE REACŢIEI DE DIAZOTARE

5.6.2.1. **Diazotarea aminelor aromatice.** Diazotarea aminelor în vederea obţinerii diazoderivaţilor, care prin reacţii de cuplare se transformă în coloranţi azoici, cea mai însemnată şi numeroasă clasă de coloranţi, reprezintă unul din importantele procese fundamentale ale sintezei organice.

Întrucît diazoderivaţii se descompun destul de uşor, ei sînt supuşi imediat reacţiei de cuplare cu fenoli sau cu amine. De aceea procedeele tehnologice cuprind atît diazotarea cît şi cuplarea. Diazotarea poate fi realizată atît în proces continuu cît şi discontinuu.

Dacă aminele au o solubilitate acceptabilă în soluţia de acizi, ceea ce asigură o viteză de reacţie destul de mare, procesul se poate realiza în mod continuu într-un singur vas de reacţie; în caz contrar, diazotarea se realizează în două trepte. Într-un prim reactor se diazotează cea mai mare parte din amină, iar restul se diazotează într-un al doilea reactor, în care se perfectează reacţia. Varianta de diazotare continuă decurge astfel: în reactorul de diazotare se introduc concomitent două soluţii: una este o soluţie sau o suspensie de amină în acid (HCl sau H_2SO_4), iar cea de a doua este o soluţie de azotit de sodiu, cu o concentraţie de cca 40%. Temperatura masei de reacţie trebuie să fie cuprinsă între 0° şi 4°C. În acest scop, şi totodată pentru a realiza şi omogenizarea cît mai bună a reactanţilor, vasul de reacţie este prevăzut cu un agitator.

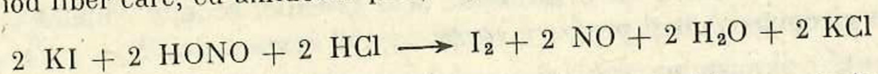
Și procedeele discontinue sînt aplicate pe scară largă în industria coloran-
ɔr, situația explicîndu-se prin faptul că majoritatea coloranților se fabrică
cantități moderate. Diazotarea fiecărei amine se realizează după o „rețetă"
oprie, care exprimă desigur soluția optimă din punct de vedere al randamen-
lui, al calității produsului și al prețului de cost.

Activitate experimentală

Diazotarea acidului sulfanilic

Experiența de mai jos reprezintă un exemplu de diazotare indirectă cu obținerea unei
iri de diazoniu insolubile. Deoarece mersul procesului de diazotare trebuie controlat
ermanent, activitatea practică trebuie să înceapă cu pregătirea materialului necesar
cestui control.

A) Prepararea hîrtiei iodamidonate se realizează astfel: se dizolvă 1 g de amidon
olubil în 5 ml apă, la cald; se diluează cu 20 ml apă caldă. Se răcește și se adaugă
,1 g iodură de potasiu. Cu soluția finală se impregnează fîșii de hîrtie de filtru care,
upă uscare la aer, se păstrează într-un borcan închis. Hîrtia iodamidonată servește la
unerea în evidență a acidului azotos liber; prin reacția acestuia cu iodura de potasiu
e formează iod liber care, cu amidonul prezent, dă reacție de culoare specifică (albastru):



$$2\ KI + 2\ HONO + 2\ HCl \longrightarrow I_2 + 2\ NO + 2\ H_2O + 2\ KCl$$

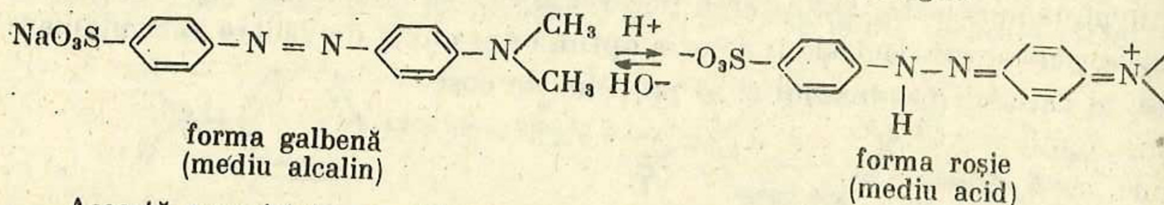
B) Diazotarea acidului sulfanilic (p-aminobenzensulfonic) se efectuează astfel:
ntr-un pahar conic de 250 ml capacitate se introduc 10 g acid sulfanilic, 3 g carbonat
le sodiu anhidru și 100 ml apă. Se încălzește acest amestec pînă se obține o soluție
clară. Se răcește această soluție într-un curent de apă rece, la cca 15° C, și i se adaugă o
soluție formată din 4 g azotit de sodiu în 10 ml apă. Amestecul format este turnat
în porțiuni mici, sub agitare continuă, într-un pahar Berzelius de 500 ml capacitate
care conține 10 ml soluție acid clorhidric concentrat (37%) și 60 g gheață pisată. Tem-
peratura la diazotare, măsurată cu un termometru, nu trebuie să depășească 5° C (în
caz de nevoie se răcește cu gheață în exterior). La intervale de cca 5 minute, în timpul
diazotării, se verifică prezența acidului azotos liber cu hîrtia iodamidonată; reacția trebuie
să fie mereu negativă (în soluție nu trebuie să apară acid azotos liber). Se obține, în
final, o suspensie fină de cristale de diazobenzensulfonat, care nu se va separa, urmînd a
fi folosit în continuare, ca atare.

Cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic

Se dizolvă într-o eprubetă curată 5 ml de dimetilanilină în 3 ml acid acetic gla-
cial. Soluția obținută se adaugă, sub agitare puternică și continuă, în soluția sării de
diazoniu a acidului sulfanilic. Amestecul de reacție, colorat în roșu, se lasă în repaus
cca 10 minute. Se adaugă apoi, încet și agitînd continuu, 35 ml soluție apoasă de hidro-
xid de sodiu 20%. Amestecul capătă o culoare portocalie omogenă dată de separarea
sării de sodiu a colorantului metilorange (orange III).

Separarea produsului din mediul de reacție se realizează astfel: se încălzește masa
de reacție pînă aproape de punctul de fierbere cînd faza solidă se dizolvă complet. În
soluția limpede și caldă, se adaugă, agitînd bine, 12 g clorură de sodiu solidă. Se răcește
apoi amestecul, la început la aer, apoi cu gheață în exterior și se filtrează (eventual la
trompă) faza solidă formată la răcire. Se usucă la aer sau la etuvă la 60–70° C și se
obține o pulbere portocalie de metilorange care poate fi folosit ca indicator acido-bazic.

Proprietatea de indicator a acestei substanțe, manifestată prin modificarea cu sale în funcție de pH-ul mediului, constă de fapt în capacitatea moleculei sale de modifica structura la variații ale concentrației ionilor de hidrogen.

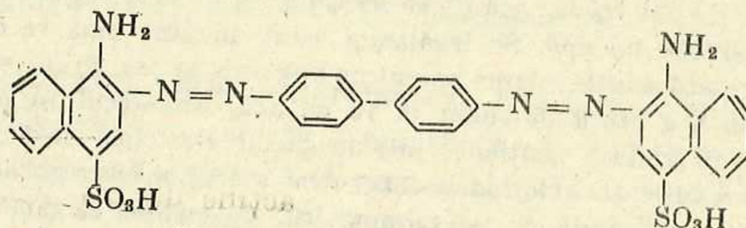


Această proprietate a metilorangelui se poate verifica cu ușurință dizolvînd pu substanță în apă distilată; cîteva picături de soluție de indicator sînt introduse în soluție alcalină și respectiv acidă. Se constată diferența de culoare a indicatorului în două medii.

Exerciții și probleme

1. O monoamină primară aromatică, A, formează prin diazotare compusul B c supus hidrolizei la cald, se transformă în compusul C cu degajare de azot. Dacă s- folosit 48,4 g compus A se constată că se degajă 8,96 litri azot (condiții normale). Să precizeze: masa moleculară și formula moleculară a aminei A; structura compușilor A, și C știind că prin oxidarea lui C se obține acid salicilic; ecuația chimică și mecanism reacției dintre compusul B și produsul de oxidare al compusului C.

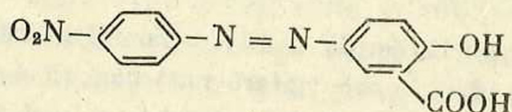
2. Indicați compușii necesari și succesiunea reacțiilor chimice prin care se poa prepara compusul cu formula:



numit roșu de Congo.

3. Scrieți formula structurală a compușilor care rezultă din cuplarea clorurii de dia zobenzen cu: dimetilanilină, acid N, N-dimetil-*p*-aminobenzoic, acid α-hidroxi-β-nafta lin-sulfonic, α-naftol, *p*-toluidină, indicînd pentru fiecare caz în parte și mediul de reacție

4. Folosind benzen, toluen și reactivi anorganici indicați o cale de obținere a com pusului cu structura:



numit galben de alizarină.

5.7. REACȚII DE CONDENSARE

În sens foarte larg, reacția de condensare poate fi definită ca procesul chimic care decurge cu stabilirea unor noi legături chimice între atomi apar- ținînd unor molecule organice diferite. Astfel, reacții chimice ca cea de acilare, de alchilare, de eterificare etc. pot fi considerate reacții de condensare. În sens

restrîns termenul de condensare este folosit pentru reacţiile compuşilor carbonilici care decurg cu formarea unei noi legături C—C între atomi ce aparţin la două molecule distincte, de exemplu, condensarea aldolică. Tot în categoria condensărilor sînt incluse şi alte reacţii ale compuşilor carbonilici, cum sînt cele pe care aceştia le dau cu compuşii cu azot (amoniac, hidroxilamină, hidrazină, fenilhidrazină, amine etc.) sau cu alţi compuşi organici (fenoli, hidrocarburi, acizi carboxilici etc.).

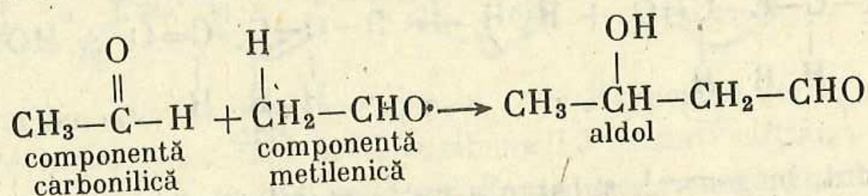
După natura moleculelor ce participă la proces, reacţiile de condensare pot decurge ca reacţii de substituţie (de obicei nucleofilă, mai rar electrofilă) sau ca reacţii de adiţie (nucleofilă).

În cazul substituţiilor, condensarea este însoţită de eliminarea unor subproduse (apă, hidracizi etc.), componente care nu mai apar atunci cînd condensarea decurge ca o adiţie.

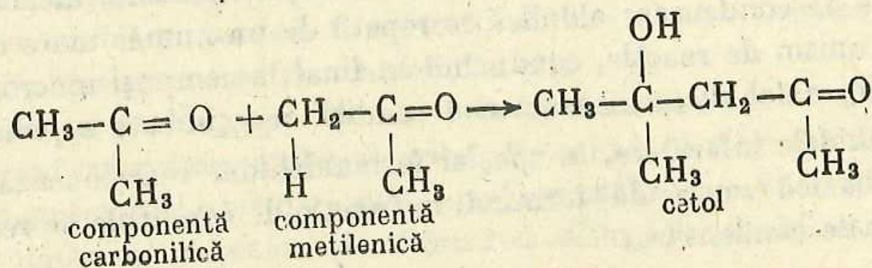
5.7.1. MECANISMUL REACŢIILOR DE CONDENSARE

Din cauza diversităţii mari de componente ce pot lua parte la reacţiile de condensare acestea nu se pot desfăşura pe o cale unică şi de aceea nu este posibilă formularea unui mecanism de reacţie general. Condiţiile de reacţie (mediu, catalizatori, temperatură, concentraţii etc.) se vor stabili de la caz la caz, în funcţie de natura sistemului chimic în cauză. Ţinînd seama de cele de mai sus, studiul mecanismului de reacţie în cazul condensării nu se poate face decît pe cazuri concrete; în acest sens se vor urmări trei reacţii de condensare, şi anume: *a)* condensarea aldehidelor între ele (condensarea aldolică), *b)* condensarea acestora cu fenoli şi *c)* reacţiile de policondensare.

a) În mediu alcalin sau acid, compuşii carbonilici (mai ales cei alifatici) suferă o condensare dimoleculară care este de fapt o adiţie nucleofilă a unei molecule la alta. Dacă la reacţie participă numai aldehide sau o aldehidă şi o cetonă produsul de reacţie este o hidroxialdehidă, numită aldol.

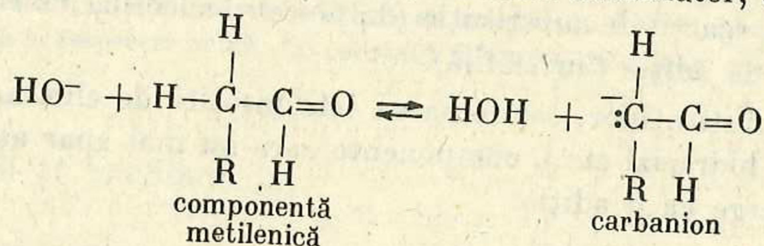


Cînd la reacţie iau parte numai cetone se formează o hidroxicetonă sau un cetol:



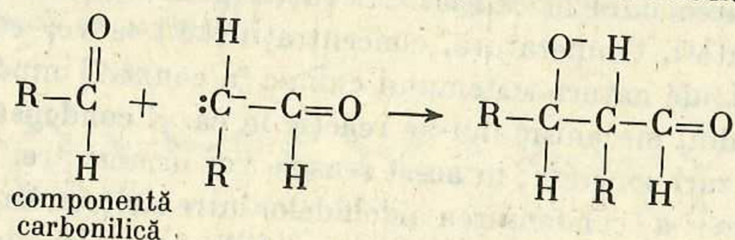
Rolul celor două molecule de compus carbonilic (identice sau diferite) care participă la reacție este diferit: una din ele este substratul procesului și reacționează prin gruparea carbonil, fiind numită componentă carbonilică; cealaltă furnizează reactantul, reacționează prin intermediul unei grupări metilen (metil) și este numită componentă metilenică.

Reactantul nucleofil, de forma unui carbanion, cu sarcina la atomul de carbon din poziția α față de gruparea carbonil, se formează prin extragerea unui proton din componenta metilenică, de către catalizator, o bază tare:

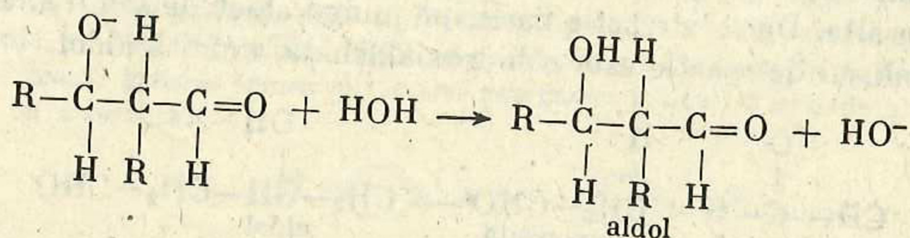


Se înțelege că dacă la atomul de carbon din poziția α față de gruparea carbonil nu există nici un atom de hidrogen, molecula respectivă de compus carbonilic nu poate avea rolul de componentă metilenică (de exemplu, aldehida benzoică, terțbutilaldehida etc.).

Carbanionul format atacă nucleofil componenta carbonilică:



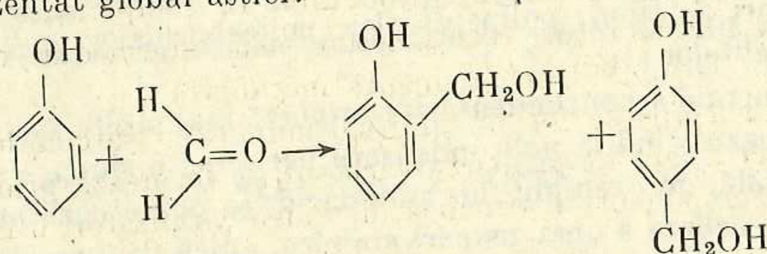
Intermediarul format se stabilizează la aldolul respectiv cu refacerea catalizatorului:



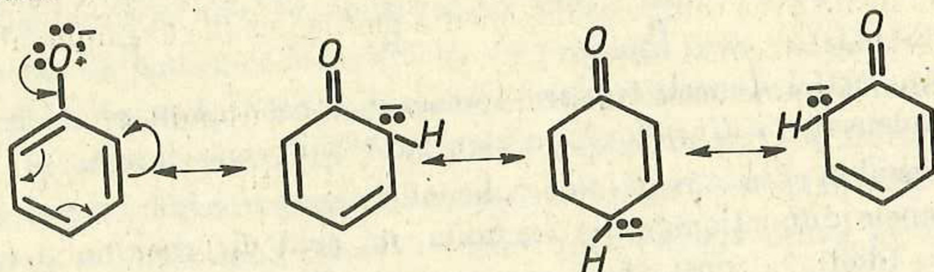
Aldolii sînt, în general, substanțe puțin stabile și, în aceleași condiții de reacție, elimină cu ușurință o moleculă de apă formînd o aldehidă α—β nesaturată (reacția de crotonizare). Cînd concentrația agentului alcalin este ridicată reacția de condensare aldolică se repetă de un număr mare de ori, prin același mecanism de reacție, conducînd în final la compuși macromoleculari, numiți rășini aldehidice; în asemenea condiții reacția este o *policondensare*.

b) Aldehidele inferioare, în special formaldehida, reacționează cu fenolii în cataliză bazică (sau acidă) formînd, în funcție de condițiile de reacție, diferiți produși de condensare:

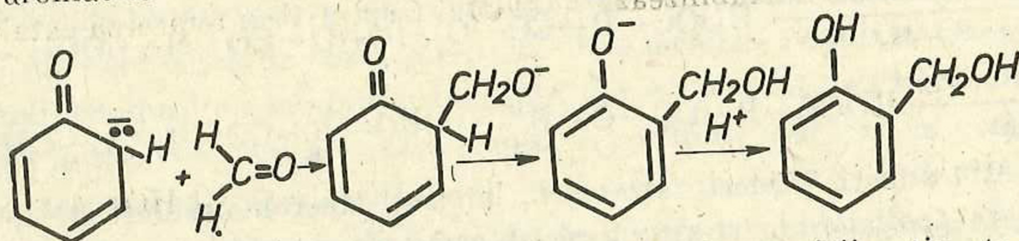
— În soluție apoasă, slab alcalină, fenolul se condensează cu formaldehida ntru a forma un amestec de alcooli hidroxibenzilici (*o*- și *p*-), proces care ate fi reprezentat global astfel:



— La raport molar fenol-formaldehidă 1:1, în mediu alcalin (NaOH), la)°C, se formează un produs macromolecular din familia fenoplastelor, denumit ehnic *rezol* sau *bachelită A*. Prin încălzire la 150°C timp de cîteva minute e obține un produs macromolecular cu structură tridimensională — *rezita* au *bachelita C*. Reacția de condensare a aldehidelor cu fenolii este o adiție ucleofilă în care reactantul este ionul fenoxid prin pozițiile sale activate, rto și para.



Ionul fenoxid atacă substratul la atomul de carbon al dublei legături carbonilice cu formarea unui intermediar care se stabilizează cu refacerea stării aromatice.



Dacă ionul fenoxid reacționează și prin celelalte poziții active (*o*- și *p*-) fie cu formaldehida, fie cu alcoolii hidroxibenzilici formați inițial, au loc procese repetate de condensare (policondensări) din care rezultă produși macromoleculari cu structuri tridimensionale.

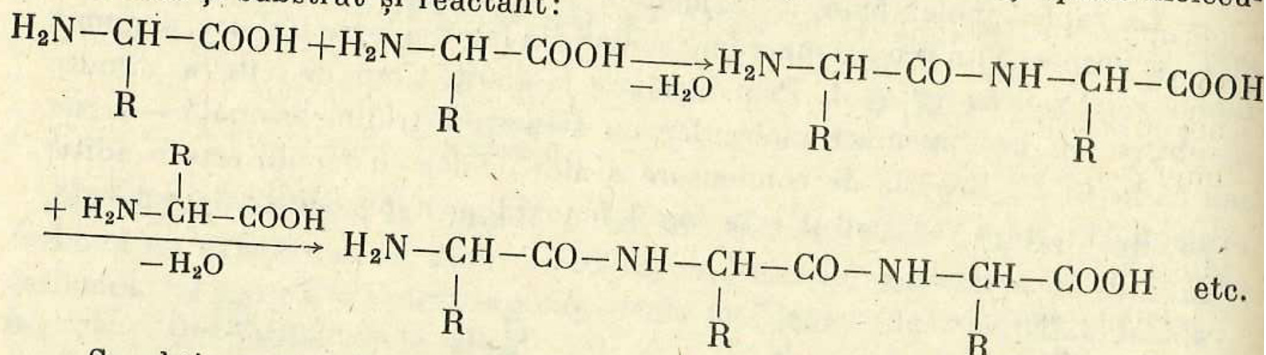
c) Reacțiile de policondensare constau în repetarea, de un număr mare de ori, a unei reacții de condensare în cadrul aceluiași sistem chimic; produșii formați au întotdeauna caracter macromolecular.

Policondensarea are loc cu condiția ca speciile moleculare ce intră în reacție (de un singur tip sau de mai multe tipuri) să fie cel puțin difuncționale, adică să posede cel puțin două grupări funcționale identice sau diferite (sau cel puțin două puncte cu densitate electronică modificată) capabile să reacțio-

neze ușor pe calea condensării. Dintre compușii organici care respectă aceast condiție, mai frecvent întîlniți sînt: aminoacizii, monozaharidele, acizii dicarbo xilici, diaminele, diolii, fenolii etc. Produșii rezultați sînt, după caz, compuș macromoleculari de tipul: polipeptidelor, polizaharidelor, poliamidelor, poli esterilor, bachelitelor etc.

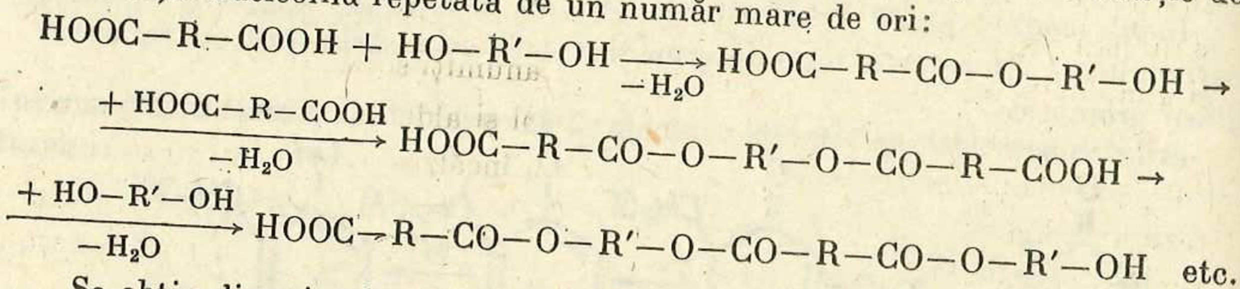
Schema generală a policondensării comportă mai multe aspecte:

α) Pentru cazul cînd la policondensare participă o singură specie moleculară difuncțională, de exemplu, un aminoacid, se poate constata că, de fapt, este vorba de o acilare a unei grupări aminice, adică de o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori, în care aceeași specie moleculară este și substrat și reactant:



Se obțin astfel dimeri, trimeri, tetrameri... produși macromoleculari de tip policondensat *(polipeptide)* cu structură filiformă simplă.

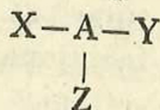
β) În cazul în care la reacția de policondensare participă două specii moleculare, ambele difuncționale, de exemplu, un acid dicarboxilic și un alcool dihidroxilic (diol), se constată că are loc o esterificare, respectiv o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori:



Se obțin dimeri, trimeri, tetrameri... produși macromoleculari de tip policondensate *(poliesteri)*, cu structură filiformă alternantă.

În toate cazurile lanțul macromolecular în creștere are la capetele sale grupări funcționale capabile să participe mai departe la reacție, dezvoltînd acest lanț într-un singur sens sau în ambele sensuri. În același timp procesul de policondensare este însoțit (ca de altfel toate reacțiile de substituție) de eliminarea unor produși secundari, sub forma unor molecule simple: apă, hidracizi etc.

γ) Cînd la reacția de policondensare participă specii moleculare cu funcționalitate mai mare decît doi, de exemplu specii trifuncționale de tipul



procesul poate decurge la toate cele trei grupări și rezultă compuși macromoleculari cu structură tridimensională denumiți, în mod curent, *rășini*. Un exemplu cunoscut pentru acest proces îl constituie policondensarea fenolului cu aldehida formică cu obținerea bachelitei, proces întîlnit mai înainte.

5.7.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE CONDENSARE

5.7.2.1. Obținerea rășinilor fenol-formaldehidice. Primele mase plastice obținute sintetic pe bază de rășini fenol-aldehidice au fost fenoplastele. Cu toată dezvoltarea remarcabilă din ultimele decenii a industriei,care produce noi și variate tipuri de mase plastice sintetice, fenoplastele și-au păstrat importanța în tehnica modernă, lărgindu-și totodată domeniile de utilizare.

Ca materii prime pentru obținerea rășinilor fenol-aldehidice se folosesc, după cum arată denumirea lor, fenoli (fenolul, crezolii, xilenolii etc.) și aldehide (aldehida formică, aldehida butirică, aldehida benzoică etc.).

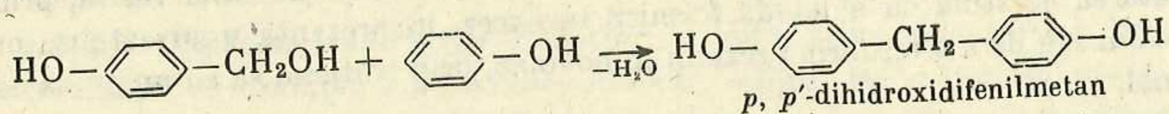
Reacția de policondensare are loc în prezența unor catalizatori acizi sau bazici și se desfășoară în trepte, deci prin produse intermediare, de obicei stabile. Proprietățile produselor obținute depind de natura aldehidei și fenolului, de raportul dintre reactanți și de natura catalizatorului (acid sau bazic).

Practic se obțin două tipuri de rășini: *rășini termoreactive*, care prin încălzire trec în substanțe rigide cu structură tridimensională, care nu se mai topesc și nu mai sînt solubile, și *rășini termoplastice*, care prin încălzire nu se întăresc, ci dimpotrivă se înmoaie și sînt solubile în anumiți solvenți.

Rășinile termoreactive, obținute din fenol și aldehidă formică, sînt cunoscute sub denumirea de *rezoli* și *rezitoli*. Prin încălzire rezolii se transformă în rezitoli, compuși cu solubilitate scăzută dar cu tendință de îmbibare cu solvenți; la încălzire mai avansată rezolii (și rezitolii) trec într-un produs insolubil, termorigid, numit *rezită*.

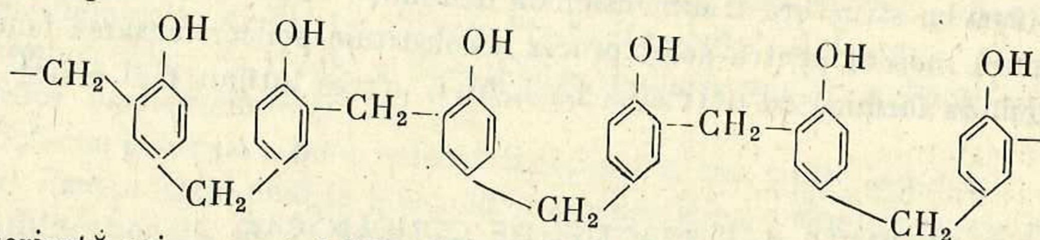
Rășinile termoplastice sînt cunoscute și sub denumirea de *rășini novolac*. De obicei novolacul se obține în prezența unor catalizatori acizi, iar rezolul în prezența unor catalizatori bazici.

Structura produselor rezultate prin policondensarea fenolului cu aldehida formică nu este unitară. Într-o primă etapă, așa cum s-a arătat mai înainte, are loc formarea alcoolilor hidroxibenzilici (*o*, *p*). În continuare prin reacția dintre fenol și oricare din alcoolii hidroxibenzilici formați, rezultă derivați dihidroxilici ai difenilmetanului, ca:



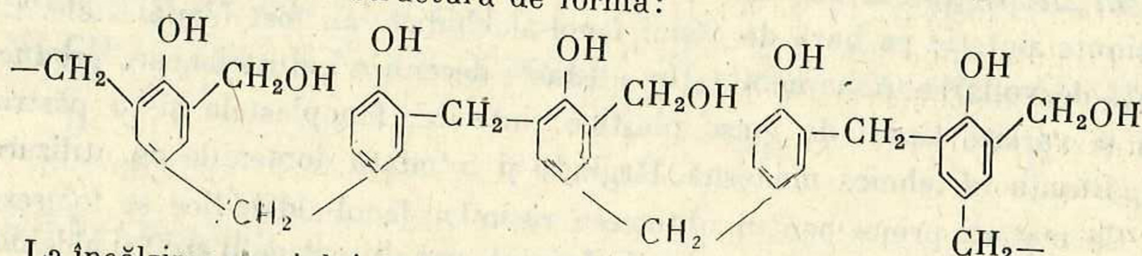
p, *p'*-dihidroxidifenilmetan

Prin condensări similare și repetate are loc formarea *novolacului*, cu structură de tipul:

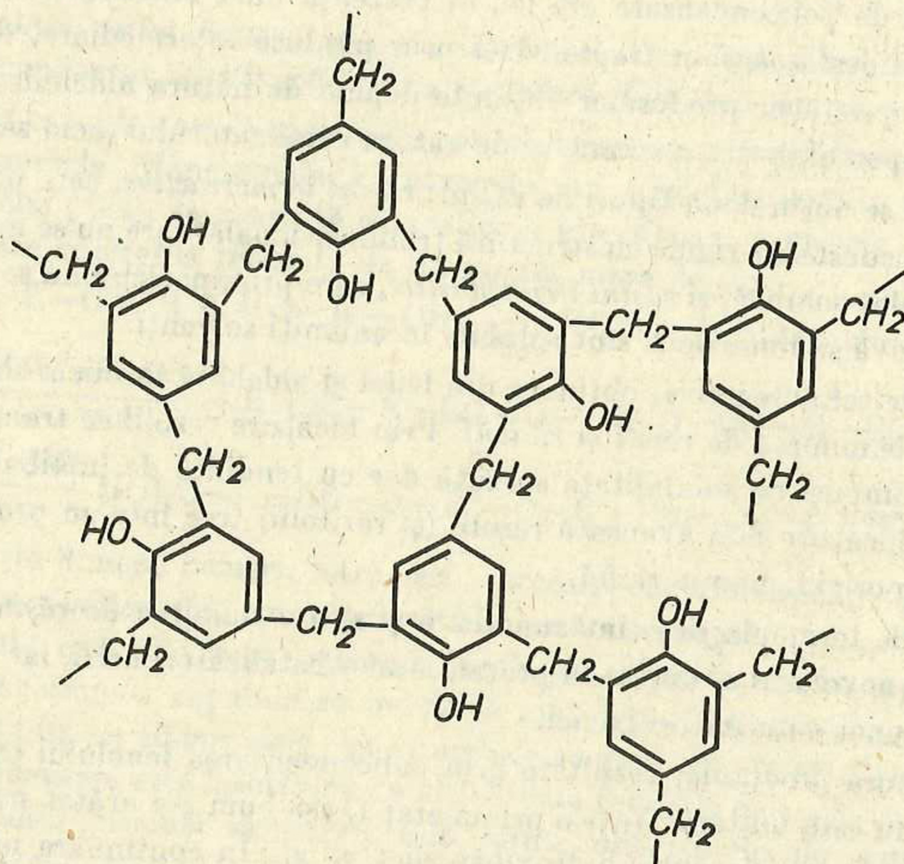


caracterizată prin aspectul filiform sau foarte puțin ramificat.

În exces de aldehidă formică, novolacul participă la noi condensări al căror rezultat este *rezolul* cu structură de forma:



La încălzirea rezolului au loc noi condensări, pe seama grupărilor OH alcoolice, cu formarea unor structuri macromoleculare tridimensionale de tip *rezită*:



Interesantă și importantă din punct de vedere tehnologic este posibilitatea de a transforma, în anumite cazuri, novolacul în rezol sau chiar rezită, prin tratarea acestuia cu aldehidă formică în exces, în prezența unui catalizator alcalin sau de a transforma rezolul în novolac, prin tratarea sa cu un exces de fenol.

Policondensarea în mediu acid se efectuează în prezență de acid clorhidric și mai rar în prezență de acid sulfuric sau fosforic. Dacă se lucrează la temperaturi și presiuni mai mari, condensarea poate avea loc „fără catalizator". De fapt în aldehida formică se găsesc mici cantități de acid formic, care acționează catalitic.

Pentru obținerea novolacului trebuie să se lucreze cu un mic exces de fenol.

Policondensarea în mediu alcalin se realizează în prezența hidroxidului de amoniu (cel mai utilizat), hidroxidului de sodiu sau hidroxidului de bariu. Influența raportului dintre reactanți este mai puțin importantă, totuși în practică se lucrează cu un foarte mic exces de aldehidă formică.

Produsele obținute prin policondensare, atît în mediu acid cît și în mediu bazic, pot fi lichide sau solide, în funcție de raportul dintre reactanți, de natura catalizatorului și de regimul de eliminare a apei rezultată din reacție.

Rășinile de tip novolac sînt stabile în timp, comparativ cu rășinile de tip rezolic, care și la temperatura obișnuită, trec treptat în rezitol.

Majoritatea procedeelor de obținere a rășinilor fenolice aplicate în industrie sînt discontinue. Pentru obținerea rezolului se procedează, de exemplu, astfel: se introduc în reactor fenolul topit și aldehida formică, sub o continuă agitare și apoi catalizatorul, care este o soluție de amoniac. Se încălzește totul la 65—75°C pentru a porni reacția și apoi se oprește încălzirea, pentru că reacția este suficient de exotermă ca să mărească temperatura pînă la 90—95°C. Reacția continuă la această temperatură timp de 25—45 minute. Se elimină apoi apa din masa de reacție, evitîndu-se temperaturile de peste 100—105°C. După terminarea deshidratării, rezolul se evacuează din reactor. Produsul obținut se mai numește și *bachelită A*. Prin încălzire bachelita A trece prin stadiul de rezitol, numit și *bachelită B*, în rezită, numită și *bachelită C*.

O întrebuințare mult mai largă o au *masele de presare*. Ele se obțin prin amestecarea rezolului măcinat fin cu făină de lemn, azbest, coloranți etc. După omogenizarea mecanică a amestecului, acesta se introduce în matrițe, care au forma pieselor dorite, încălzite la 160—180°C. Prin presare, la această temperatură, rezolul trece în rezită.

Tot în categoria maselor de presare intră și *rezitele stratificate*. De data aceasta ca material de umplutură, care se impregnează cu rezol, se folosesc: materiale textile, hîrtia, foliile de lemn și țesăturile din fibre de sticlă. După impregnare urmează uscarea la presiuni mari și la temperaturi de cca 130°C.

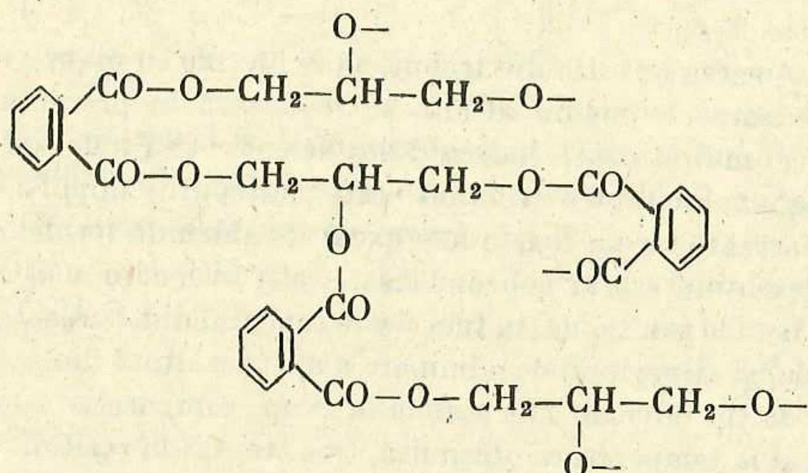
Rezitele stratificate sînt foarte rezistente, și au proprietăți mecanice foarte apropiate de ale metalelor. Sînt mult întrebuințate în construcția de mașini, în electrotehnică (ca materiale izolante) și în construcții.

Soluția concentrată de bachelită A, în acetonă sau în alcool etilic, constituie *lacul de bachelită*, și este folosit ca material electroizolant de impregnare.

5.7.2.2. **Obținerea poliesterilor.** Poliesterii se obțin prin condensarea acizilor dicarboxilici, de exemplu acid oxalic, succinic, adipic, ftalic, tereftalic etc., cu polialcooli, de exemplu etilenglicol, glicerină etc. În funcție de numărul

de grupări funcționale din acid și din alcool, rezultă produși macromoleculari cu structură liniară sau tridimensională.

Poliesterii obținuți din acid ftalic și glicerină poartă denumirea de *gliptali* și au următoarea structură:

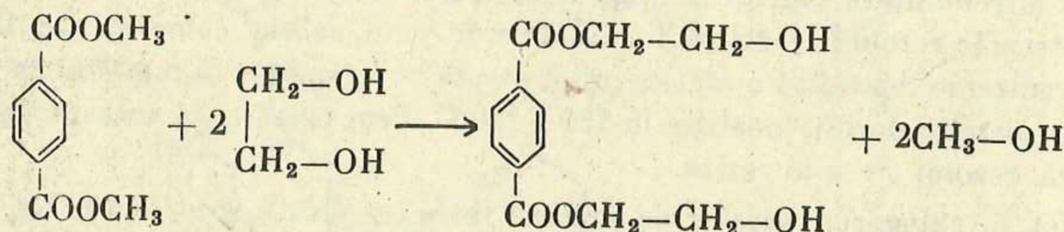


Dacă în procesul de condensare se adaugă uleiuri sicative, se obțin rășini utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor.

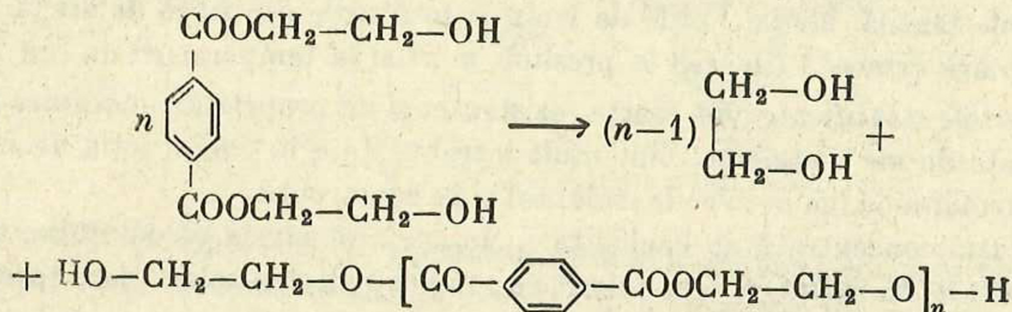
Obținerea poliesterilor filabili (din care să se poată fabrica fibre sintetice), a însemnat un mare succes al tehnologiei produselor macromoleculare. Sub formă de fibre textile, acești poliesteri au diferite denumiri: terom (la noi în țară), dacron (S.U.A.), diolen (R.F.G.), tergal (Franța), teritol (Italia) etc.

Ca materii prime se folosesc (pentru fabricarea lor) etilenglicolul și acidul tereftalic sau dimetiltereftalatul, care este preferat pentru că reacționează mai rapid cu etilenglicolul.

Sinteza poliesterului numit polietentereftalat are loc în două faze: transesterificarea



și policondensarea



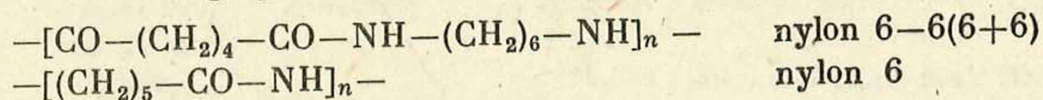
Transesterificarea se realizează la o temperatură de 215—235°C, iar policondensarea la 280°C, sub vid, deoarece prezența oxigenului favorizează procesele de degradare.

Catalizatorii folosiţi (metale, oxizi de metale sau săruri-acetaţi) acţionează în ambele faze.

Pentru obţinerea polietilenteraftalatului s-au pus la punct procedee tehnologice discontinue sau continue, ultimele fiind aplicate pe scară mai largă.

5.7.2.3. **Obţinerea poliamidelor.** Dintre fibrele poliamidice, prima care a fost fabricată la scară industrială este polihexametilen-adipamida, cunoscută sub denumirea comercială de *nylon-6-6*.

O altă fibră cu o structură poliamidică este poli-ε-caproamida cunoscută şi sub denumirea de *nylon-6*, *relon* (RSR), *capron* (URSS), *perlon* (RDG). Indicele adăugat denumirii de nylon reprezintă numărul de atomi de carbon (inclusiv cei din grupa carbonil) din unitatea structurală.



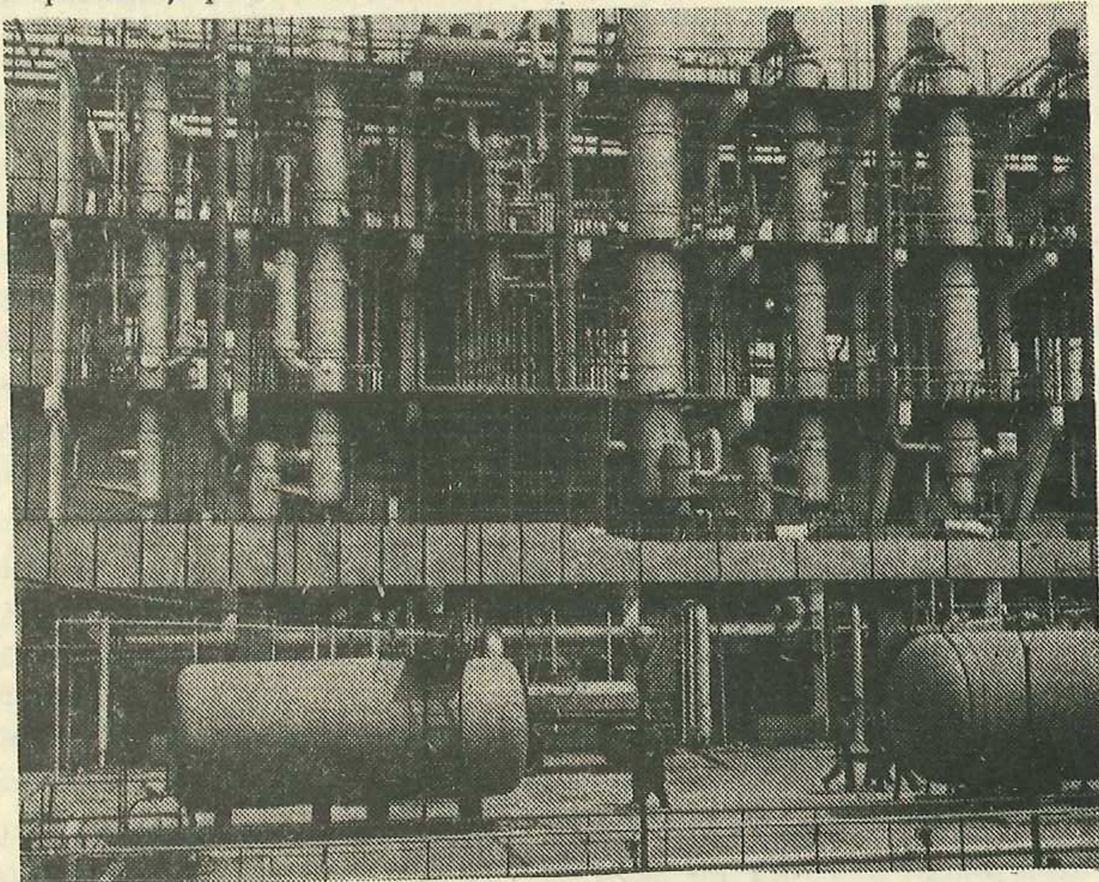
$-[CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_n-$ nylon 6—6(6+6)

$-[(CH_2)_5-CO-NH]_n-$ nylon 6

Pentru sinteza polihexametilen-adipamidei se folosesc ca materii prime hexametilendiamina şi acidul adipic.

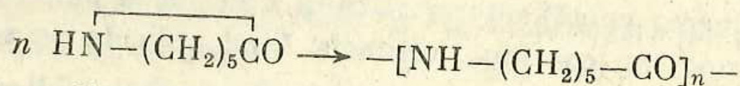
Procesul decurge în două faze: mai întîi se prepară „amida" şi apoi aceasta este supusă la o homopolicondensare.

Procesul are loc la o temperatură de 260—280°C şi la o presiune care poate atinge 15 atm , dar care se micşorează pe măsură ce se elimină apa rezultată din reacţie. După ce nu se mai elimină apă, topitura este răcită şi granulată sau trimisă la instalaţia de filare. Procedeul descris este discontinuu, dar sînt aplicate şi procedee continue.



Instalaţia de caprolactamă. Uzina de Fire şi Fibre Sintetice Săvineşti.

Poli-ε-caproamida se obține din ε-caprolactamă conform ecuației reacției chimice globale



$$n\ \overline{HN-(CH_2)_5CO} \longrightarrow -[NH-(CH_2)_5-CO]_n-$$

În practică se aplică atît procedeele continue cît și procedeele discontinue, care se pot desfășura la presiunea atmosferică sau sub presiune. Temperaturile de lucru sînt de aproximativ 255°C.

Proprietățile fibrelor poliamidice sînt asemănătoare. Se topesc fără descompunere, au o masă moleculară cuprinsă între 11 000–22 000, se dizolvă în puțini solvenți (acizi minerali și fenoli) și au o mare elasticitate și rezistență la rupere.

Activitate experimentală

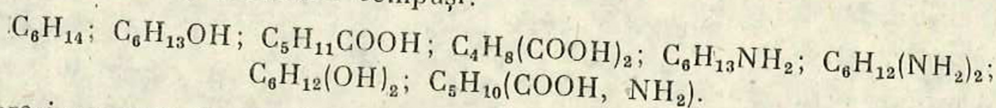
Condensarea fenolului cu aldehidă formică

A) Într-un pahar conic, de 50 ml capacitate, se introduc succesiv: 20 ml apă, 1 ml soluție de hidroxid de sodiu 40% ,1 g fenol cristalizat și 2 ml soluție de formaldehidă 40%. Se lasă totul să stea 30 minute, în care timp se agită din cînd în cînd paharul. Se formează o masă de cristale aciculare, ce se depune, alcătuită din amestecul celor doi alcooli hidroxibenzilici.

B) Într-un pahar conic, de 100 ml capacitate, se introduc succesiv: 10 ml apă, 10 ml soluție hidroxid de sodiu 40%, 2 g fenol cristalizat și 6 ml soluție de formaldehidă 40%. Se încălzește pe baie de apă și se fierbe cîteva minute. Se întrerupe fierberea și se adaugă acid clorhidric concentrat pînă cînd precipită un ulei aproape incolor (necesar 5–7 ml acid). Produsul cald, după decantarea stratului apos, este trecut pe o sticlă de ceas. Prin răcire se formează o masă sticloasă de bachelită A (rezol) care, cît timp este moale, poate fi modelată. La cald se înmoaie și este solubilă în acetonă.

Exerciții și probleme

1. Se consideră următorii compuși:



$$C_6H_{14};\ C_6H_{13}OH;\ C_5H_{11}COOH;\ C_4H_8(COOH)_2;\ C_6H_{13}NH_2;\ C_6H_{12}(NH_2)_2;\ C_6H_{12}(OH)_2;\ C_5H_{10}(COOH,\ NH_2).$$

Să se precizeze care din acești compuși poate participa la o reacție de policondensare și care este structura produșilor ce se vor obține.

2. Se consideră următorii compuși carbonilici: aldehidă propionică, aldehidă izobutirică și aldehidă 2,2-dimetil propionică. Să se precizeze ce rol poate juca fiecare din acești compuși în reacția de condensare aldolică și ce produși pot rezulta.

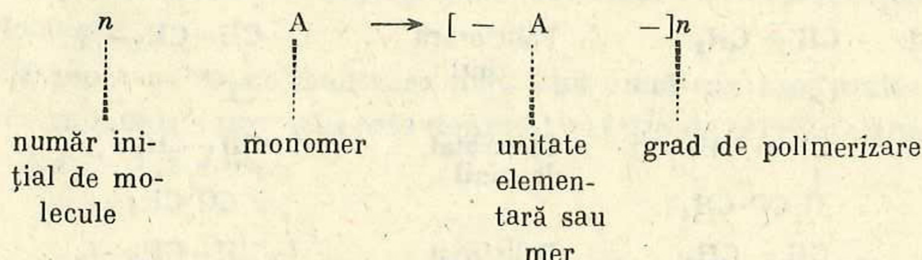
3. Se iau în analiză 2,0358 g poliamidă de tip nylon 6-6, cu formula generală $HO-[OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_n-H$ și se dozează grupările terminale carboxilice, consumîndu-se 0,004 g hidroxid de sodiu. Se cere: *a)* masa moleculară medie a poliamidei; *b)* gradul său de polimerizare și *c)* masa de acid adipic necesară pentru a obține un mol de poliamidă.

4. Știind că masa moleculară medie a produsului obținut prin policondensarea acidului tereftalic cu etilenglicol este 2942, să se determine: gradul de policondensare al produsului și masa de *p*-xilen necesară pentru obținerea a 1920 kg produs dacă randamentul global este de 60%.

5.8. REACŢIA DE POLIMERIZARE

Reacţia de polimerizare reprezintă procesul chimic prin care un număr oarecare (de obicei mare) de molecule mici — numite monomer — se unesc între ele pe calea unei reacţii de adiţie repetată, pentru a forma dimeri, trimeri, tetrameri... polimeri.

În forma cea mai generală polimerizarea poate fi reprezentată astfel:



După valorile gradului de polimerizare se disting:

— *polimeri inferiori*, cînd n are valori cuprinse între 2—10 unităţi elementare; masa moleculară a produşilor rezultaţi este un multiplu mic al masei moleculare a monomerului;

— *polimeri superiori* (sau *înalţi*), cînd n are valori de ordinul sutelor sau chiar miilor de unităţi, alcătuiţi din molecule mari *macromolecule* — ale căror mase moleculare (M) pot atinge, în cazuri favorabile, valori de ordinul milioanelor.

În primul caz rezultă specii chimice definite; în cel de-al doilea se obţin amestecuri de macromolecule, caracterizate prin valori medii ale masei moleculare. Datorită proprietăţilor fizico-mecanice remarcabile pe care le prezintă compuşii macromoleculari, polimerizarea înaltă constituie astăzi principala reacţie chimică, practicată la nivel industrial, destinată transformării unui număr apreciabil de monomeri într-o gamă foarte vastă de polimeri. Procesul de polimerizare înaltă are loc numai dacă speciile moleculare participante (moleculele monomerului) posedă cel puţin o dublă legătură de tip alchenă, eventual activată de vecinătatea unei grupări convenabile. O astfel de condiţie o îndeplinesc monomerii vinilici, derivaţi ai etenei (tabelul nr. 12).

Polimerizarea monomerilor vinilici (polimerizarea vinilică) decurge ca o poliadiţie, moleculele de monomer legîndu-se una de alta într-un lanţ ce creşte pe o singură direcţie; din acest motiv lanţul polimeric va avea o structură filiformă. Un aspect deosebit însă îl constituie configuraţia lanţului macromolecular.

Teoretic un lanţ macromolecular se dezvoltă prin legarea moleculelor de monomer în sistemul „cap la coadă"; în mod practic însă moleculele monomerului pot sosi la centrul de reacţie în aceeaşi poziţie sau rotite succesiv cu 180°, ataşîndu-se de lanţ şi în alte moduri: „cap la cap" sau „coadă la coadă". Din considerarea tuturor acestor factori sterici rezultă că, pentru un lanţ

Unii monomeri vinilici şi polimerii corespunzători *Tabelul nr. 12*

Monomeri		Polimeri		*M*
Etenă	$CH_2 = CH_2$	Polietenă	$(-CH_2-CH_2-)_n$	> 18 000
Propenă	$CH = CH_2$ $\vert$ CH_3	Polipropenă	$(-CH-CH_2-)_n$ $\vert$ CH_3	40 000– 80 000
Clorură de vinil	$CH = CH_2$ $\vert$ Cl	Policlorură de vinil	$(-CH-CH_2-)_n$ $\vert$ Cl	40 000– 100 000
Acetat de vinil	$CH = CH_2$ $\vert$ $O \cdot CO \cdot CH_3$	Poliacetat de vinil	$(-CH-CH_2-)_n$ $\vert$ $O \cdot CO \cdot CH_3$	14 000– 40 000
Stiren	$CH = CH_2$ $\vert$ C_6H_5	Polistiren	$(-CH-CH_2-)_n$ $\vert$ C_6H_5	200 000– 300 000
Acrilonitril	$CH = CH_2$ $\vert$ CN	Poliacrilonitril	$(-CH-CH_2-)_n$ $\vert$ CN	= 35 000– 80 000
Butadienă	$CH = CH_2$ $\vert$ $CH = CH_2$	Polibutadienă	$CH-CH_2-)$ $\Vert$ $CH-CH_2-)_n$	150 000– 500 000

macromolecular de tipul polimerilor vinilici, sînt posibile trei configuraţii distincte:

— configuraţie regulată (izotactică) rezultată din adiţionarea moleculelor de monomer în sistemul cap la coadă şi în aceeaşi poziţie (fig. 19, *a*),

— configuraţie alternantă (sindiotactică) rezultată din adiţionarea moleculelor de monomer numai în sistemul cap la coadă, dar rotite succesiv cu 180° una faţă de alta (fig. 19, *b*).

— configuraţie neregulată (atactică) rezultată din adiţionarea moleculelor de monomer în toate modurile posibile (fig. 19, *c*).

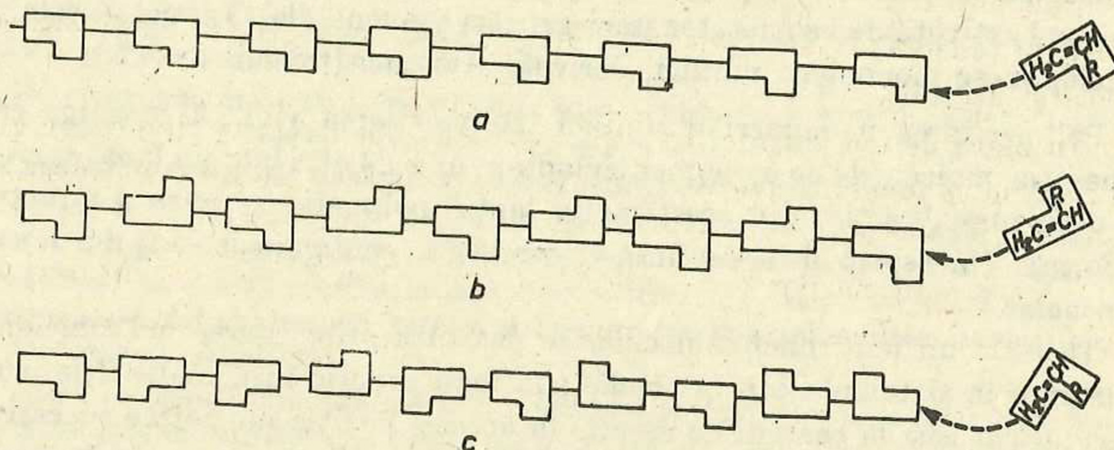


Fig. 19. Configuraţii posibile pentru lanţul macromolecular al unui polimer vinilic: *a)* izotactic, *b)* sindiotactic, *c)* atactic.

În practica industrială, în procesele de polimerizare insuficient controlate, reacțiile decurg, de obicei, cu realizarea unor configurații neregulate (atactice). Deoarece proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor sînt legate și de regularitatea configurației lanțului macromolecular, s-a urmărit găsirea condițiilor de lucru necesare obținerii unei configurații cît mai regulate. S-au găsit astfel așa-numiții *catalizatori stereospecifici* de tip Ziegler-Natta; ei sînt amestecuri de halogenuri de alchilaluminiu și triclorură de titan și, prin proprietățile lor, realizează o regularizare avansată a configurației lanțului macromolecular.

Dacă la procesul de polimerizare participă două sau mai multe specii de molecule de monomer, procesul este denumit reacție de *copolimerizare* iar produsul rezultat — *copolimer*.

5.8.1. MECANISMUL REACȚIEI DE POLIMERIZARE

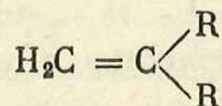
Reacția de polimerizare vinilică este o reacție de poliadiție care decurge printr-un mecanism radicalic specific reacțiilor înlănțuite, parcurgînd cele trei etape cunoscute: inițierea, propagarea și întreruperea.

Așa cum se știe (vezi manualul de chimie clasa a X-a — polimerizarea alchenelor) inițierea procesului se poate face pe căi fizice (termic, radiant) sau pe căi chimice (inițiatori) și are rolul de a provoca apariția în mediu a unor fragmente moleculare cu caracter radicalic. În etapa de propagare moleculele de monomer, atacate de radicalii din sistem, declanșează apariția lanțului polimeric care crește continuu atît timp cît caracterul său radicalic (macroradical) se conservă. În etapa de întrerupere procesul se oprește ca urmare a anulării caracterului radicalic al lanțurilor polimerice; întreruperea, spontană sau provocată, se realizează prin dimerizarea macroradicalilor, disproporționarea dintre doi radicali sau prin intervenția inhibitorilor.

Polimerizarea, ca și copolimerizarea, este larg practicată la scară industrială în vederea obținerii unei mari game de polimeri cu cele mai diverse destinații și utilități.

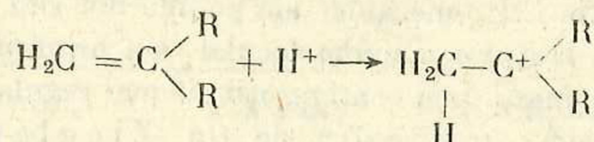
În afară de mecanismul radicalic, specific polimerizării vinilice, se cunosc și sisteme de monomeri și reactanți care se polimerizează prin mecanism ionic, anionic sau cationic.

În prezența acizilor tari (sulfuric, fosforic) sau a unor catalizatori de tip acizi Lewis, alchenele se pot polimeriza relativ ușor dacă au o structură de tipul:

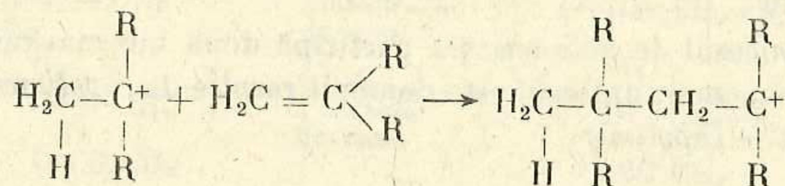


$$H_2C = C\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}$$

Procesul este o reacție de adiție electrofilă declanșată de transferul unui proton la dubla legătură, cu formarea unui carbocation:



Carbocationul format atacă electrofil o nouă moleculă de alchenă de care se leagă și căreia îi transferă sarcina electrică:



Noul carbocation (dimer) atacă altă moleculă de alchenă (monomer) formînd, succesiv, un trimer, tetramer... polimer.

Condiția structurală ce se impune unei alchene pentru a participa la o astfel de reacție este ca în molecula sa să existe un atom de carbon cuaternar, care, după transferarea protonului, să poată forma un carbocation terțiar, știut fiind faptul (v. 5.1.1) că stabilitatea carbocationilor crește în ordinea:

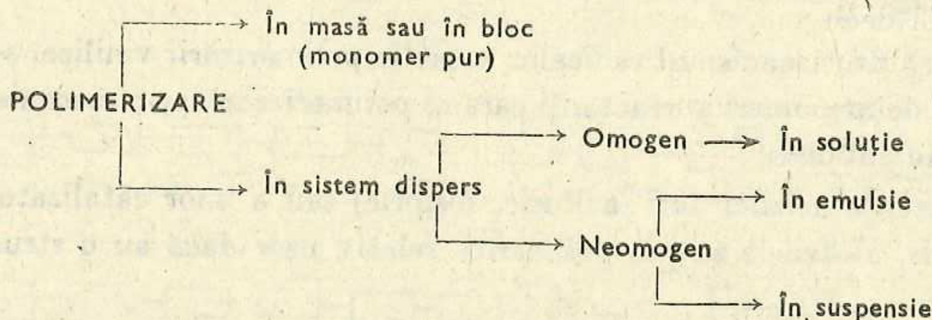
primar < secundar < terțiar

Reacția de polimerizare acidă (polimerizare cationică) are aplicații restrînse, cu excepția polimerizării izobutenei în vederea obținerii unui elastomer, fabricat la scară industrială sub denumirea de butilcauciuc.

5.8.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE POLIMERIZARE

Principala dificultate în realizarea reacției de polimerizare, care este puternic exotermă, o constituie eliminarea rapidă din mediul de reacție a căldurii degajate pentru a evita supraîncălzirile, ceea ce ar avea ca urmare formarea unor produse calitativ inferioare.

Procedeele tehnologice folosite în prezent în practica industrială pot fi grupate astfel:



Polimerizarea în masă sau în bloc se efectuează cu monomer în stare pură în prezența sau în absența unui inițiator, reacția putînd fi inițiată și termic sau radiant.

Pe măsură ce are loc polimerizarea, viscozitatea crește, pînă cînd se formează o masă solidă, un bloc.

Procedeele de polimerizare în masă prezintă avantaje, dar și dezavantaje. Dintre avantaje pot fi menționate: timpul scurt necesar polimerizării, randamentul destul de mare, puritatea ridicată a polimerului și simplitatea instalației.

Principalul, dar și marele dezavantaj al polimerizării în bloc se datorește dificultăților de eliminare a căldurii din masa de reacție, dificultăți care cresc, pe măsură ce se mărește viscozitatea, pentru că agitarea sistemului devine din ce în ce mai dificilă.

Datorită neuniformității temperaturii, se formează macromolecule cu grad de polimerizare diferit și se pot produce supraîncălziri care duc uneori la explozii.

Polimerizarea în soluție. Prezența solventului face ca viscozitatea soluției să rămînă în limite care permit realizarea unei bune omogenizări a sistemului prin agitare și, în consecință, ușurează îndepărtarea căldurii de reacție.

Dacă polimerul este solubil în solvent, la sfîrșitul reacției se obține o soluție, iar dacă nu este solubil, pe măsură ce se formează se precipită. Acest fapt nu îngreuiază schimbul de căldură cu exteriorul, dacă reactorul este prevăzut cu un bun sistem de agitare. La soluția de monomer trebuie să se adauge inițiator sau catalizator.

Ca solvenți sînt folosiți în special: benzenul, toluenul, xilenul, tetraclorura de carbon, cloroformul, di- și tetracloretanul.

Polimerii obținuți au o masă moleculară destul de uniformă, dar mică. Pentru a mări masa moleculară, trebuie crescută concentrația monomerului. Acest lucru nu este posibil peste o anumită limită, deoarece se mărește prea mult viscozitatea soluției.

Întrucît polimerizarea în soluție decurge cu viteze și conversii mici, procedeele de acest tip sînt de obicei discontinue și sînt aplicate în puține cazuri.

Polimerizarea în emulsie se realizează folosind ca mediu de dispersie apa. Întrucît monomerii au o foarte mică solubilitate în apă, pentru obținerea emulsiilor, pe lîngă o bună agitare, este necesară și adăugarea unui emulgator.

Folosirea apei în locul unor solvenți toxici sau inflamabili și în orice caz mai scumpi decît apa constituie un real avantaj al polimerizării în emulsie. Polimerii obținuți pe această cale au mase moleculare mari. Proprietățile lor pot fi influențate în sens negativ de emulgatorii adăugați, care practic nu pot fi îndepărtați după polimerizare și rămîn ca impurități în masa de polimer.

Polimerizarea în suspensie se caracterizează prin dispersarea monomerului în apă fără adaos de emulgator. Din această cauză monomerul se găsește sub forma unor picături cu diametre 1—5 mm, polimerizarea avînd loc în interiorul acestor picături, numite „perle". Polimerii obținuți au mase moleculare mari și un grad ridicat de puritate.

Cu toate avantajele și dezavantajele menționate, cele patru tipuri de procedee se aplică în practică. În funcție de proprietățile specifice ale monomeru-

lui și în funcție de calitățile pe care trebuie să le aibă polimerul, poate fi mai potrivit un anumit tip de polimerizare, sau altul.

De exemplu, în industrie, în mod frecvent, polimerii acrilici și polistirenul se obțin prin polimerizare în masă; poliacetatul de vinil prin polimerizare în emulsie; policlorura de vinil prin polimerizare în suspensie, iar polietena atît prin polimerizare în masă cît și prin polimerizare în soluție.

5.8.2.1. **Polimerizarea etenei.** Primele procedee aplicate industrial au fost cele de polimerizare în masă, la presiuni ridicate. În aceste procedee etena se purifică pînă la un grad de puritate de peste 98% și i se adaugă un inițiator, care poate fi chiar oxigenul (0,5%). Amestecul se comprimă la 1 500—2 000 atm (în unele procedee moderne se lucrează chiar la 3 000 atm) și apoi se introduce în reactorul de polimerizare. Temperatura de lucru este corelată cu presiunea și variază între 150—300°C. Masa moleculară a polimerului are valori mai mari decît 18 000.

Polimerizarea etenei se poate efectua și în soluție la presiuni medii sau mici, a căror valoare depinde de catalizatorul folosit. De exemplu, în prezența unor catalizatori pe bază de oxid de crom, oxid de molibden sau alți oxizi metalici, se lucrează la presiuni de 20—80 atm și la temperaturi de 150—250°C. Ca solvenți se folosesc, de exemplu, ciclohexanul, benzenul sau xilenul.

Polimerizarea etenei la presiune joasă se realizează în prezența catalizatorilor organo-metalici, dintre care cei cu eficacitate maximă sînt: trietil-aluminiul sau triizobutil-aluminiul în prezența tetraclorurii de titan. Temperatura de polimerizare este cuprinsă între 50—75°C, presiunea între 1—7 atm, iar ca solvent se poate folosi benzina, motorina sau chiar uleiul mineral.

Polietena astfel obținută are o masă moleculară mai mare, este mai transparentă, mai elastică și are o rezistență mecanică mai bună față de polietena obținută la presiune înaltă.

Procedeul de joasă presiune prezintă o serie de avantaje, deoarece polimerul obținut are calități superioare, iar instalațiile sînt mai simple, pentru că nu se mai lucrează la presiuni înalte. Apar însă și unele dezavantaje, ca: necesitatea unor anexe ale instalației, destinate recuperării solventului, măsuri speciale de protecție dictate de sensibilitatea foarte ridicată a catalizatorilor folosiți la urmele de apă sau la oxigen (se pot aprinde foarte ușor).

Polietena se folosește la izolarea cablurilor electrice, la fabricarea diferitelor piese sau obiecte de uz industrial sau casnic, la fabricarea foliilor etc.

5.8.2.2. **Polimerizarea stirenului.** Pentru fabricarea polistirenului se folosesc toate tipurile de polimerizare. Cu toate că polimerizarea în masă este frecvent utilizată, cele mai moderne procedee se bazează pe polimerizarea în suspensie.

Perlele conțin un polimer cu masă moleculară mare (de ordinul sutelor de mii), cu aspect sticlos și pot fi folosite ca atare, sau sub formă de granule în care s-a inclus eventual și un colorant.

Polistirenul se întrebuinţează în electrotehnică (fiind un bun izolant), la obţinerea de plăci sau blocuri, ce pot fi prelucrate mecanic (de exemplu la strung), la obţinerea unor piese sau obiecte de diferite forme; prin gazeificare cu butan sau pentan serveşte la obţinerea polistirenului expandat, care este folosit pentru izolaţiile fonice sau termice.

Prin polimerizarea stirenului în amestec cu butadiena se obţine un elastomer (polimer cu proprietăţi elastice) şi anume cauciucul butadien-stirenic, fabricat la noi în ţară sub denumirea de Carom 35.

5.8.2.3. **Polimerizarea butadienei şi clorbutadienei.** Şi în cazul butadienei se folosesc toate metodele de polimerizare. O mai mare răspîndire o au procedeele bazate pe polimerizarea în soluţie.

Polibutadiena şi copolimerii săi au proprietăţi asemănătoare cu ale cauciucului natural şi sînt folosiţi drept cauciuc sintetic, sub diferite denumiri comerciale, de exemplu: 1,4-cis-polibutena (buna CB); copolimerii butadienă-stiren (buna S, SKS, Carom 35); copolimerii butadienă-acrilonitril (buna N, SKN) etc.

Cauciucurile sintetice se întrebuinţează ca înlocuitori ai cauciucului natural sau în amestec cu acesta.

Clorbutadiena se polimerizează de obicei în emulsie, iar cauciucul sintetic obţinut, policloroprenul (numit comercial neopren, sovpren etc.), se întrebuinţează la fabricarea de obiecte tehnice rezistente la benzină, de garnituri, curele, benzi transportoare, adezivi etc.

5.8.2.4. **Polimerizarea clorurii de vinil.** Policlorura de vinil se obţine industrial prin polimerizare în emulsie sau în suspensie. Are o masă moleculară cuprinsă între 40 000—100 000. Este solubilă în puţini solvenţi (dicloretan, metil-etil-cetonă etc.) şi are o mare rezistenţă chimică, fiind atacată doar de acizii puternic oxidanţi (acidul azotic).

Întrucît polimerul este destul de dur, deci greu de prelucrat, el se plastifiază prin adaos de plastifianţi, de exemplu ftalat de butil. Polimerul plastifiat îşi păstrează proprietăţile elastice, chiar şi la temperaturi scăzute; este flexibil şi poate fi uşor prelucrat.

Policlorura de vinil se întrebuinţează la fabricarea de ţevi folosite în industria chimică sau în instalaţiile sanitare din locuinţe, la fabricarea linoleumului, a imitaţiilor de piele folosite la confecţionarea impermeabilelor şi încălţămintei, la izolarea cablurilor electrice etc.

5.8.2.5. **Polimerizarea acetatului de vinil.** Deşi se poate polimeriza în masă, sau în soluţie, mai răspîndite sînt procedeele de polimerizare în dispersie. În funcţie de întrebuinţări se obţin polimeri cu mase moleculare de ordinul 14 000—40 000.

Poliacetatul de vinil manifestă o bună adezivitate faţă de numeroase materiale ca hîrtia, pielea, sticla, textilele, cauciucul. Este întrebuinţat la obţinerea adezivilor (aracet etc.), a lacurilor şi vopselelor, la apretarea textilelor şi la obţinerea alcoolului polivinilic.

5.8.2.6. **Polimerizarea acrilonitrilului.** Datorită unei termoplasticităţi foarte mici, poliacrilonitrilul nu poate fi utilizat ca material plastic. În schimb polimerii cu o masă moleculară cuprinsă între 35 000 şi 80 000 sînt folosiţi la fabricarea unor fibre sintetice, cunoscute la noi în ţară sub denumirea de melana.

Prin copolimerizare cu butadiena se obţine cauciucul butadien-nitrilic (buna N, SKN), care, vulcanizat, se caracterizează printr-o rezistenţă la uzură cu 30–50% mai mare faţă de a cauciucului natural şi cu o stabilitate termică superioară. Fiind insolubil în benzină şi în mulţi alţi solvenţi, se foloseşte şi la confecţionarea de garnituri, furtunuri şi haine de protecţie.

5.8.2.7. **Polimerizarea metacrilatului de metil.** Polimerizarea se efectuează în masă sau în suspensie, obţinîndu-se polimeri cu mase moleculare pînă la un milion, care au o mare rezistenţă mecanică şi sînt termoplastici. Datorită unei foarte bune transparenţe atît în domeniul vizibil (90%) cît şi în cel ultraviolet (75%) mai poartă şi denumirea de sticlă organică (plexiglas, sau, produsul românesc — stiplex).

Polimetacrilatul de metil poate fi prelucrat prin procedee de deformare plastică sau prin procedee mecanice.

Exerciţii şi probleme

1. Polietena se poate obţine prin polimerizarea etenei la presiune înaltă (1 500–2 000 atm) şi temperaturi relativ mici (150–300°C), printr-un mecanism radicalic.

a) Ştiind că s-au folosit 183,673 t monomer, de puritate 98%, iar conversia utilă este de 20%, la o singură trecere prin reactor, să se afle masa de polimer obţinută.

b) Dacă masa moleculară a polimerului variază între 11 200 şi 112 000 să se afle între ce limite variază gradul de polimerizare.

2. Polimerizarea acetatului de vinil are loc cu un randament de 90%. Se cere:

a) Să se determine masa de monomer necesară pentru obţinerea a 8 600 kg polimer.

b) Ştiind că gradul de polimerizare este 8 000, indicaţi masa moleculară a polimerului obţinut.

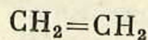
c) Prezentaţi mecanismul reacţiei de polimerizare a acetatului de vinil.

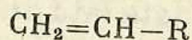
d) Imaginaţi o schemă care să prezinte obţinerea polimerului de mai sus considerînd ca materie primă CH_4.

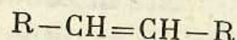
3. Un copolimer format din butadienă şi acrilonitril conţine 8,695% azot. Să se determine raportul molar de copolimerizare butadienă: acrilonitril precum şi compoziţia în procente de masă a celor doi monomeri. Care va fi masa moleculară a acestui copolimer dacă gradul de polimerizare este 5 000?

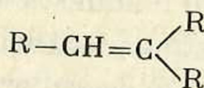
4. Se consideră următorii compuşi derivaţi ai etenei: metiletena, 1,1-dimetiletena, tetrametiletena, feniletena, difeniletena simetrică şi tetrafeniletena. Care din aceşti compuşi poate participa la o reacţie de polimerizare vinilică? Să se formuleze mecanismul acestor reacţii (un exemplu).

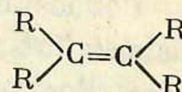
5. Se consideră compuşii cu următoarele structuri:











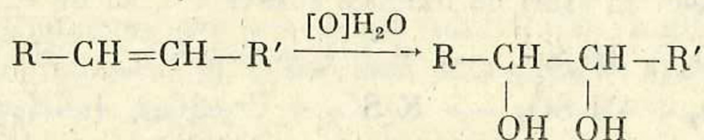
Care din aceştia nu poate participa la o reacţie de polimerizare cationică, şi de ce?

5.9. REACȚIA DE OXIDARE

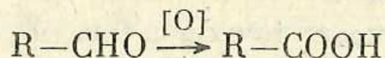
Oxidarea în chimia organică, întocmai ca și în cea anorganică, este o reacție foarte complexă, a cărei principală caracteristică o constituie ireversibilitatea sa.

Reacția de oxidare reprezintă procesul prin care:

— se introduce oxigen într-o moleculă,



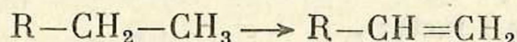
— se mărește conținutul de oxigen al unei molecule,



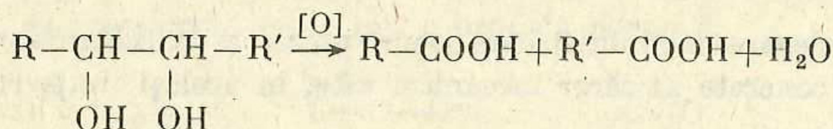
— se schimbă natura unei funcțiuni, în sensul creșterii valenței,



— sau se micșorează conținutul de hidrogen



În general, reacțiile de oxidare decurg fie cu conservarea catenei de atomi de carbon, ca în cazurile exemplificate mai sus, fie, adeseori, cu ruperea catenei:



La reacția de oxidare pot participa substanțe aparținînd unui mare număr de clase de compuși organici: alchene, alchine, diene, cicloalcani, cicloalchene, arene, alchilarene, alcooli, compuși carbonilici.

Ca proces chimic reacția de oxidare poate decurge pe mai multe căi:

a) Oxidarea completă sau arderea substanțelor organice; se obțin oxizii elementelor componente (CO_2, H_2O, SO_2, NO etc.).

b) Oxidarea incompletă care conduce la compuși cu funcțiuni oxigenate (alcooli, aldehide, cetone, acizi etc.).

c) Oxidarea degradativă cînd, prin ruperea unor legături chimice, se obțin amestecuri de compuși cu număr mai mic de atomi de carbon.

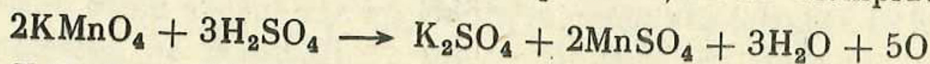
d) Autooxidarea în care unii produși intermediari ai oxidării sînt catalizatori ai procesului (autooxidarea aldehidelor, rîncezirea grăsimilor).

Fiecare din aceste procese are o importanță specifică, dar, pentru sinteza organică, sînt importante oxidările incomplete și cele degradative. În asemenea cazuri se folosesc anumiți agenți oxidanți și diferite condiții de lucru determinate, mai ales, de natura produșilor de oxidare, ce urmează a fi obținuți.

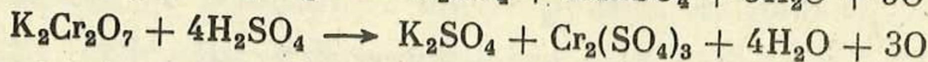
Oxidarea substanţelor organice se poate realiza, în general, în următoarele condiţii:

a) Cu oxigenul din aer, în condiţii catalitice în prezenţa unor oxizi (de vanadiu, de crom, de cupru, de mangan, de cobalt etc.), sau a unor metale (platină, paladiu, cupru, argint etc.). Se lucrează la temperaturi şi presiuni ridicate şi se are în vedere specificitatea catalizatorilor.

b) Cu oxigenul furnizat de diferiţi compuşi anorganici (acizi oxigenaţi şi săruri ale metalelor în stări de oxidare superioare, ca de exemplu:



$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$



$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

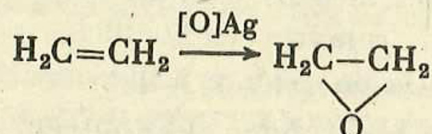
Sistemele din această categorie sînt folosite, mai ales, la oxidarea hidrocarburilor mai reactive (alchene, alchil-arene, arene polinucleare) sau a unor compuşi cu un conţinut oarecare de oxigen (alcooli, aldehide etc.) şi ele acţionează în cele mai multe cazuri la temperatură şi presiune normală.

Ca urmare a acestor variate condiţii de lucru, a diferenţelor, uneori foarte mari, dintre natura reactanţilor, a deosebirilor de reactivitate chimică a compuşilor ce se supun oxidării, un astfel de proces chimic, cum este oxidarea, nu se poate desfăşura printr-un mecanism unic, acesta fiind în dependenţă simultană de toţi aceşti factori.

5.9.1. MECANISMUL REACŢIILOR DE OXIDARE

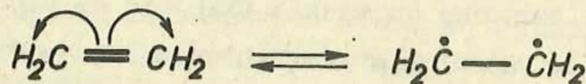
Pentru înţelegerea modului în care decurg procesele de oxidare se vor urmări cîteva cazuri concrete al căror mecanism este, în acelaşi timp, suficient de bine precizat.

A) Oxidarea etenei la oxid de etenă se realizează în condiţii catalitice şi ar putea fi exprimată prin următoarea reacţie:



$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{[O]Ag} H_2C{-}CH_2 \text{ (punte } -O- \text{)}$$

Procesul se desfăşoară după un mecanism radicalic în care, ca intermediari, apar radicali peroxidici. Iniţierea procesului se face pe seama moleculelor de etenă care, prin scindarea homolitică a dubletului electronic π, formează un diradical



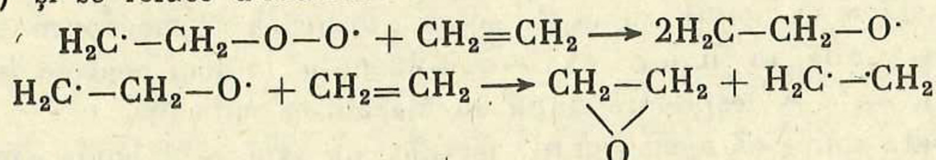
$$H_2C{=}CH_2 \rightleftharpoons H_2\dot{C}{-}\dot{C}H_2$$

care împreună cu o moleculă de oxigen, declanşează procesul prin formarea unui radical peroxidic



$$H_2\dot{C}{-}\dot{C}H_2 + O_2 \longrightarrow H_2\dot{C}{-}CH_2{-}O{-}\dot{O}$$

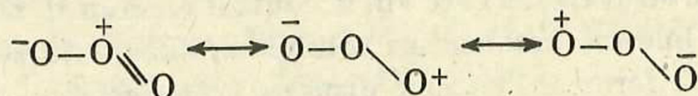
În etapa de propagare a reacției radicalul peroxid atacă molecule de etenă; se formează intermediar radicali oxid, apoi oxid de etenă (produsul de reacție urmărit) și se reface diradicalul etenei.



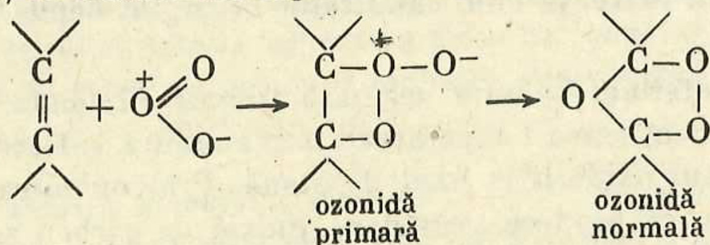
În etapa de întrerupere, prin intervenția inhibitorilor, radicalii din sistem își pierd caracterul radicalic, prin formarea unor produși stabili, ce nu mai pot continua lanțul de reacții.

Tot printr-un mecanism radicalic, cu intermediari de tip peroxidic decurge și oxidarea alcanilor cu formare de acizi carboxilici, cum este, de pildă, cazul oxidării parafinei la un amestec de acizi grași superiori.

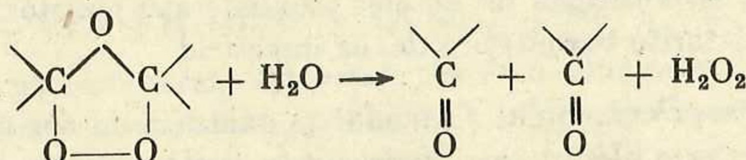
B) Oxidarea alchenelor cu ozon este o reacție mult folosită în studiul structurii compușilor organici nesaturați. Ea este o adiție electrofilă a ozonului la o dublă legătură, în care reactantul electrofil este atomul de oxigen deficitar în electroni, din molecula ozonului; datorită rezonanței, acest rol îl poate avea oricare din cei trei atomi de oxigen din moleculă:



Dubla legătură a alchenelor reacționează cu un astfel de agent electrofil în mai multe etape: inițial se formează ozonidă primară care, datorită nestabilității sale, se transformă rapid într-o ozonidă normală



Ozonida normală formată nu se izolează ci se supune hidrolizei, cu apă, chiar în mediul în care s-a format; cei doi atomi de carbon sînt oxidați la grupări carbonilice, de tip aldehidă sau cetonă, în funcție de structura alchenei inițiale.



Reacția de oxidare cu ozon (sau ozonizarea) permite, prin analiza produșilor de hidroliză ai ozonidei, determinarea poziției dublei legături dintr-un compus nesaturat.

Din exemplele de reacții citate, al căror mecanism este cunoscut, trebuie observat că același tip de substrat (în cazurile citate — alchene) se poate

oxida prin mecanism homolitic (radicalic) sau heterolitic (electrofil) în funcție de natura agentului oxidant; de aici nu trebuie dedusă concluzia că mecanismul de reacție este determinat numai de agentul oxidant. Astfel, de exemplu, oxidarea etenei cu permanganat de potasiu urmează un mecanism heterolitic (adiție electrofilă) în timp ce oxidarea toluenului la acid benzoic (cu același agent oxidant), se desfășoară după un mecanism radicalic.

Se poate spune că mecanismul reacțiilor de oxidare depinde simultan de substrat, de agentul oxidant și de condițiile de lucru.

5.9.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE OXIDARE

Substanțele supuse oxidării, la scară industrială, sînt în cea mai mare parte hidrocarburi, atît alifatice cît și aromatice. Ca agent de oxidare se folosește de obicei aerul sau oxigenul pur, eventual diluat cu un gaz inert. Temperaturile de lucru sînt cuprinse între 150°C și 700°C.

Pentru a mări viteza de reacție, în majoritatea oxidărilor se folosesc catalizatori. Dacă se lucrează în fază gazoasă, catalizatorul, care este de obicei un metal, constituie un strat fix, cu care vin în contact reactanții. Dacă se lucrează în fază lichidă se folosesc catalizatori solubili în substanța supusă oxidării, sau catalizatori care formează sisteme disperse cu aceasta.

5.9.2.1. **Oxidarea etenei.** Oxidul de etenă se obține, de obicei, prin procedee continue, în fază gazoasă. Oxidarea se efectuează cu aer, care trebuie să se găsească în exces, în prezența unui catalizator de argint depus pe un suport de oxid de aluminiu.

Reacția este exotermă. Căldura degajată trebuie eliminată rapid, astfel încît să se asigure menținerea temperaturii la o anumită valoare, care condiționează randamentul oxidării la oxid de etenă. Prin oxidarea completă a etenei se pot forma, ca produse secundare, dioxid de carbon și apă. Etena folosită trebuie să aibă un grad înalt de puritate (peste 99%) și în nici un caz să nu conțină acetilenă, care, cu catalizatorul de argint, ar forma acetilura de argint, explozivă.

Oxidul de etenă are multiple întrebuințări: la fabricarea etilenglicolului (prin hidratare), la fabricarea produselor etoxilate sau polietoxilate, ca agent de alchilare și, datorită toxicității sale, ca insecticid.

5.9.2.2. **Oxidarea cumenului.** Cumenul se oxidează cu aer în fază lichidă. Produsul rezultat este hidroperoxidul de cumen, care, spre deosebire de foarte mulți hidroperoxizi, este destul de stabil. Acizii sau bazele îl descompun, după diferite scheme, de aceea la fabricarea sa se iau măsuri corespunzătoare de eliminare a unor asemenea substanțe, care pot duce la formarea unor produse secundare nedorite. Oxidarea se efectuează de obicei la temperatura de 110°C și sub o presiune de 4 atm.

Principala întrebuințare a hidroperoxidului de cumen se bazează pe scin-area acestuia, în mediu acid, în fenol și acetonă.

5.9.2.3. **Oxidarea parafinei.** Prin oxidarea cu aer a parafinei, care este un nestec de 15—20 alcani, în funcție de condițiile de lucru, se formează zeci sau ite de substanțe. Pe lîngă substanțele care corespund etapelor principale de xidare: hidroperoxizi, alcooli, cetone, acizi și esteri, se mai formează compuși ifuncționali: ceto-acizi, hidroxi-acizi, acizi dicarboxilici, compuși polifunc-onali, oxid și dioxid de carbon.

Cu toate acestea, au fost puse la punct procedee tehnologice, prin care se ot obține alcooli grași secundari sau acizi grași, cu randamente bune.

Pentru fabricarea alcoolilor grași se oxidează parafina în prezența acidului oric, care transformă alcoolii rezultați în esteri borici. Aceștia, fiind stabili a oxidare, după separare și hidroliză, conduc la alcoolii respectivi.

În cazul oxidării la acizi, reacția este oprită după realizarea unei conversii le cca 30%, pentru a împiedica formarea compușilor di- și polifuncționali, reu valorificabili.

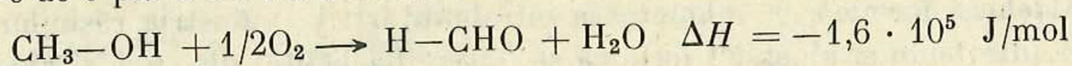
Oxidarea parafinei, cu aer, în vederea obținerii de acizi se efectuează în ază lichidă, la presiunea atmosferică, în prezența catalizatorilor (permanganat le potasiu, naftenat de mangan), sau în absența lor.

Temperatura de oxidare este de cca 110°C dacă se lucrează cu catalizatori i de cca 130°C dacă se lucrează fără catalizatori.

În cazul oxidării necatalitice, pentru amorsarea reacției, trebuie folosit un nițiator, care, de obicei, este un concentrat peroxidic. Acizii rezultați la oxi-larea parafinei au diferite întrebuințări: acizii cu 5—10 atomi de carbon notați C_5—C_{10}) sînt folosiți la fabricarea plastifianților; fracțiile C_{10}—C_{12} și C_{12}—C_{20} sînt întrebuințate la fabricarea alcoolilor grași și a detergenților, iar acizii cu peste 20 atomi de carbon în moleculă sînt utilizați la prelucrarea cau-ciucului sau pentru hidrofugare.

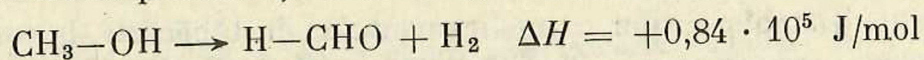
5.9.2.4. **Oxidarea alcoolului metilic.** Transformarea alcoolului metilic în aldehidă formică se realizează prin două reacții, care decurg în paralel.

Pe de o parte are loc o oxidare:



$$CH_3{-}OH + 1/2O_2 \longrightarrow H{-}CHO + H_2O \quad \Delta H = -1{,}6 \cdot 10^5 \ J/mol$$

dar, totodată se produce și o dehidrogenare,



$$CH_3{-}OH \longrightarrow H{-}CHO + H_2 \quad \Delta H = +0{,}84 \cdot 10^5 \ J/mol$$

În timp ce prima reacție este exotermă, cea de a doua este endotermă. Dato-rită acestei situații speciale este posibil ca procesul să fie astfel condus încît să decurgă autoterm sau exoterm. Nu trebuie omisă nici reacția dintre oxigen și hidrogen, care este, de asemenea, exotermă.

Practic oxidarea alcoolului metilic se realizează în prezența unui catali-zator de argint, folosind o cantitate de aer mai mică decît cea necesară teo-retic. Un exces de aer ar duce la oxidarea aldehidei formice și la degradarea rapidă a catalizatorului.

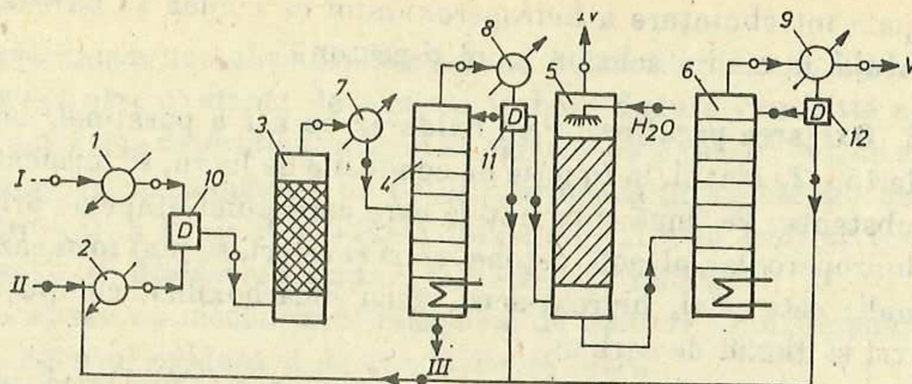


Fig. 20. Schema instalației continue de oxidare a alcoolului metilic.
1, 2 — încălzitor; *3* — reactor de oxidare; *4, 6* — coloane de distilare; *5* — vas de spălare; *7, 8, 9* — condensatoare-răcitoare; *10, 11, 12* — dozatoare; I — aer, II — alcool metilic, III — soluție de aldehidă formică 40%, IV și V — gaze necondensabile.

În scop informativ, în figura 20 se prezintă schema simplificată a unei instalații continue de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică. Alcoolul metilic este vaporizat, aerul încălzit în încălzitoarele (*1*) și (*2*), iar dozatorul (*10*) reglează raportul amestecului metanol: aer la 1,5/1 pînă la 2,3/1. Amestecul este introdus în reactorul tubular (*3*), în care se găsește catalizatorul, temperatura fiind menținută între 550—600°C. Pe la partea superioară a reactorului iese un amestec care conține metanol nereacționat, aldehidă formică, azot, hidrogen și alte gaze rezultate din reacțiile secundare. Amestecul nu mai conține oxigen. După ce este condensat (*7*) amestecul se introduce în coloana de distilare (*4*.) Pe la partea inferioară se obține o soluție apoasă care conține cca 40% aldehidă formică și 6—10% alcool metilic și care se întrebuințează ca atare.

Pe la partea superioară a coloanei se obține un nou amestec format din metanol (vapori), azot, hidrogen și alte gaze. După condensare (*8*) metanolul este parțial refluxat, iar restul recirculat. Metanolul nereacționat, împreună cu celelalte gaze, se introduce în coloana de spălare cu apă (*5*) și apoi în coloana de distilare (*6*). Ultimele cantități de metanol recuperat sînt de asemenea recirculate.

Aldehida formică are numeroase întrebuințări: în industria rășinilor sintetice (din fenol și aldehidă formică se obține bachelita, din uree și aldehidă formică se obțin aminoplaste, din caseină și aldehidă formică se obține galatita), în industria coloranților, a medicamentelor, în tăbăcărie, la conservarea preparatelor anatomice sau ca dezinfectant.

Activitate experimentală

Oxidarea etenei

Într-o eprubetă se introduc 5 ml de soluție apoasă de carbonat de sodiu 5% și 5 ml soluție apoasă de permanganat de potasiu 0,5%. În amestecul celor două soluții se barbotează, cu un tub de aducțiune ce pătrunde pînă la baza eprubetei, etenă obținută

separat prin deshidratarea alcoolului etilic. Ca urmare a reacţiei ce are loc, culoarea violetă a soluţiei de permanganat de potasiu dispare şi se formează un precipitat afînat, de culoare brună, de dioxid de mangan hidratat.

Oxidarea toluenului

Intr-un balon cu fundul rotund, de 250 ml capacitate, prevăzut cu refrigerent ascendent se dizolvă 5 g permanganat de potasiu în 100 ml apă. Se adaugă apoi 5 g toluen şi se încălzeşte amestecul la fierbere; după cca 20 minute se mai adaugă (prin refrigerent), în porţiuni mici, 3 g permanganat de potasiu şi se mai fierbe încă 10—15 minute. Dacă amestecul de reacţie este încă intens colorat (exces de permanganat de potasiu) se adaugă prin refrigerent cîteva picături de alcool etilic pînă la decolorarea totală a soluţiei. Se întrerupe fierberea, se răceşte şi precipitatul brun de dioxid de mangan hidratat este filtrat prin hîrtie de filtru. Soluţia limpede obţinută se evaporă pînă la un volum total de cca 20 ml, după care se acidulează cu 5 ml acid clorhidric concentrat. Prin răcire se formează o fază solidă, frumos cristalizată de acid benzoic care se separă prin filtrare. Pentru purificare se poate recristaliza din apă. Punct de topire: 121°C.

Oxidarea alcoolului etilic

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub de evacuare se introduc 0,5 g dicromat de potasiu, 2 ml acid sulfuric şi 2 ml alcool etilic. Prin agitare se observă o schimbare a culorii amestecului de reacţie şi o autoîncălzire. Se fixează eprubeta într-o clemă a unui stativ, în poziţie înclinată şi tubul său de evacuare este introdus pînă la baza unei alte eprubete ce conţine 2—3 ml apă rece. Această eprubetă de colectare este cufundată într-un păhărel cu apă rece.

Se încălzeşte apoi amestecul de reacţie, cu flacăra unui bec de gaz în aşa fel încît să se evite şocurile de fierbere. În cîteva minute volumul lichidului din eprubeta de colectare creşte aproape la dublu; se desface aparatul şi se opreşte încălzirea. Soluţia obţinută are un miros puternic de aldehidă acetică; dacă încălzirea a fost prea rapidă se formează şi mici cantităţi de acid acetic al cărui miros este predominant faţă de cel al aldehidei. Cu soluţia astfel obţinută se pot verifica unele din proprietăţile chimice ale aldehidelor alifatice.

Exerciţii şi probleme

1. Anhidrida ftalică se poate obţine prin oxidarea naftalinei sau a ortoxilenului:

a) Se oxidează naftalină şi ortoxilen cu acelaşi volum de aer. Să se calculeze raportul dintre masele de naftalină şi *o*-xilen luate în lucru.

b) Considerînd că se iau în lucru mase egale de naftalină şi *o*-xilen să se afle raportul dintre volumele de aer folosit la oxidare.

2. Obţinerea aldehidei formice se face prin oxidarea alcoolului metilic avînd loc în paralel două reacţii: dehidrogenare şi oxidare. În urma reacţiilor rezultă un amestec gazos în care se află 25%, în moli, hidrogen, restul CH_2O şi alcool netransformat. Ştiind că raportul dintre numărul de moli de alcool oxidaţi şi numărul total de moli luaţi în lucru este de 0,5, se cere:

a) Procentul molar de alcool metilic netransformat.

b) Masa de aldehidă formică rezultată din 768 kg alcool metilic.

c) Volumul, în condiţii normale, de H_2 rezultat la prelucrarea celor 768 kg alcool metilic.

3. Trei substanţe izomere A, B, C au formula moleculară C_4H_7Br.

Să se precizeze structura fiecăreia din ele ştiind că:

— Compuşii B şi C prezintă izomerie geometrică $E-Z$.

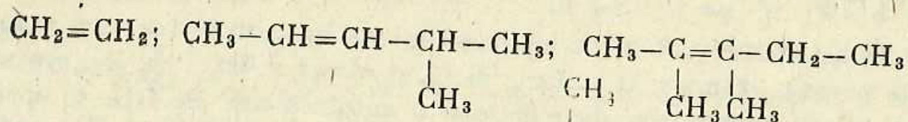
— Prin tratare cu magneziu, urmată de hidroliză, se obţin alchenele A', B' şi C'. Alchenele A' şi B' sînt identice şi nu prezintă izomerie geometrică; alchena C' prezintă izomeri $E-Z$.

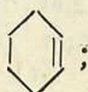
— Hidrogenarea celor trei alchene A', B' şi C' conduce la *n*-butan.

— Compuşii A, B şi C sînt supuşi oxidării cu permanganat de potasiu în mediu slab bazic rezultînd compuşii A", B" şi C". Prin hidroliza acestora rezultă corespunzător: din A—1,2,4-trihidroxibutan, din B—α-hidroxibutiraldehidă şi din C—1,2,3-trihidroxibutan.

— Dacă substanţele A, B, C sînt supuse întîi hidrolizei şi apoi oxidării cu permanganat de potasiu în mediu slab bazic, din A şi respectiv C rezultă aceiaşi compuşi ca în cazul precedent, dar din B se obţine acid butiric.

4. Care sînt produşii de oxidare cu permanganat de potasiu în mediu acid ai compuşilor următori:



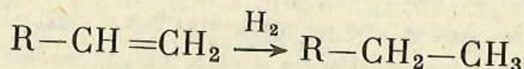
 ; 

5. Acidul succinic, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$, se poate obţine prin oxidarea a cinci compuşi diferiţi. Indicaţi structura acestora.

5.10. REACŢIA DE HIDROGENARE - REDUCERE

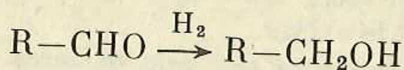
Hidrogenarea şi reducerea sînt procese chimice de introducere a hidrogenului într-o moleculă organică ce posedă una sau mai multe legături multiple. Cele două procese sînt reacţii chimice prin care:

— se măreşte conţinutul de hidrogen al unei molecule,



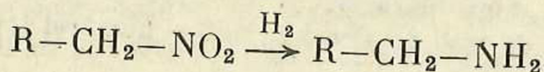
$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2} R-CH_2-CH_3$$

— se micşorează conţinutul de oxigen al unei molecule,



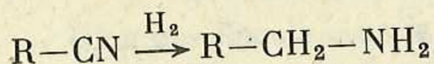
$$R-CHO \xrightarrow{H_2} R-CH_2OH$$

— se elimină total oxigenul dintr-o moleculă,



$$R-CH_2-NO_2 \xrightarrow{H_2} R-CH_2-NH_2$$

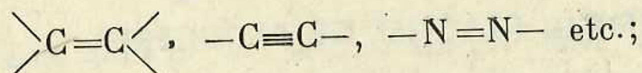
— se schimbă natura unei funcţiuni, în sensul scăderii valenţei.



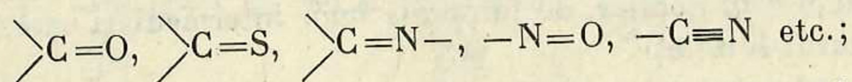
În general, în asemenea reacţii se conservă scheletul de atomi de carbon, pentru că procesele respective decurg prin intermediul desfacerii unor legături π, omogene sau eterogene, din moleculele respective.

Dată fiind diversitatea de aspecte pe care le comportă aceste procese, pentru o oarecare sistematizare, ele pot fi clasificate şi definite astfel:

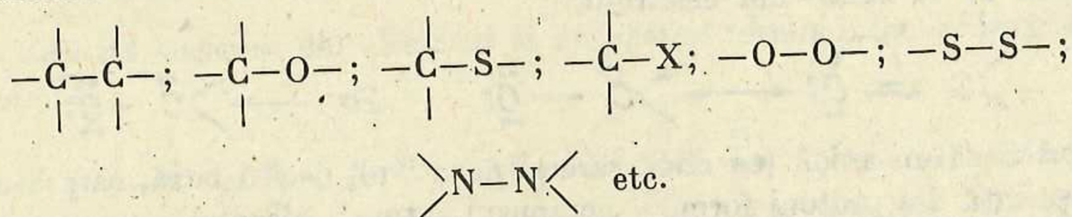
— *reacţii de hidrogenare* — reacţii de desfacere, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice π din legături multiple omogene, de tipul



— *reacţii de reducere* — reacţii de desfacere, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice π din legături multiple eterogene, de tipul:



— *reacţii de hidrogenoliză* — reacţii de desfacere, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice σ din legături simple omogene sau eterogene, de tipul:



Reacţiile de hidrogenare sînt caracteristice hidrocarburilor ce conţin în molecula lor legături multiple: alchene, alchine, arene etc. Procesele decurg catalitic, iar reactantul este hidrogenul molecular. Ca sisteme catalitice se folosesc: metale fin divizate (Ni, Pt, Pd), metale puternic reducătoare (sodiu sau potasiu în amoniac lichid) etc.

Condiţiile în care se desfăşoară reacţia de hidrogenare pot fi foarte diverse: la presiune normală şi temperatură obişnuită sau la o slabă încălzire (50—70°C), la presiune ridicată (200—300 atm) şi temperaturi mari (400—500°C), la presiune scăzută (sub o atmosferă) şi temperaturi medii etc.

Reacţiile de reducere sînt mult mai răspîndite şi mai importante din punct de vedere practic. Aceste reacţii pot decurge în condiţii catalitice asemănătoare reacţiilor de hidrogenare sau, cel mai adesea, în prezenţa unor sisteme reducătoare alcătuite din donori de electroni şi donori de protoni.

Ca donori de electroni sînt folosite fie metale cu o reactivitate chimică convenabilă (sodiu, potasiu, zinc, staniu, aluminiu etc.), fie săruri ale unor metale tranziţionale în trepte inferioare de oxidare; ca donori de protoni sînt folosiţi acizi minerali, acizi carboxilici, alcooli, apă etc.

Dintre diferitele sisteme reducătoare folosite curent în sinteza organică se pot cita următoarele:

— metale alcaline şi alcooli inferiori,

— amalgam de sodiu şi apă, alcooli sau acizi,

— zinc, staniu, fier sau aluminiu şi acizi minerali,

— zinc şi apă sau hidroxid de sodiu,

— săruri de metale tranziţionale şi acizi minerali ($TiCl_3 + HCl$, $V_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$, $CrCl_3 + HCl$ etc.).

De asemenea, sînt practicate şi reducerile electrolitice, în medii de acizi tari, de exemplu acid sulfuric.

5.10.1. MECANISMUL REACŢIEI DE REDUCERE

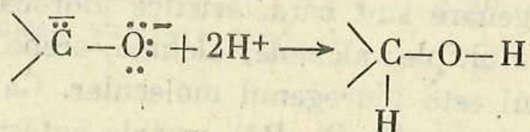
Folosirea sistemelor reducătoare amintite face ca reacţiile de reducere respective să decurgă ca adiţii succesive, la legătura multiplă eterogenă, a electronilor şi apoi a protonilor, cu formarea unor intermediari care, în anumite cazuri, au putut fi izolaţi.

Mecanismul reducerii grupării carbonil poate fi formulat astfel:

— în mediu de reacţie dubla legătură se polarizează şi atomul său de carbon acceptă de la metal doi electroni:



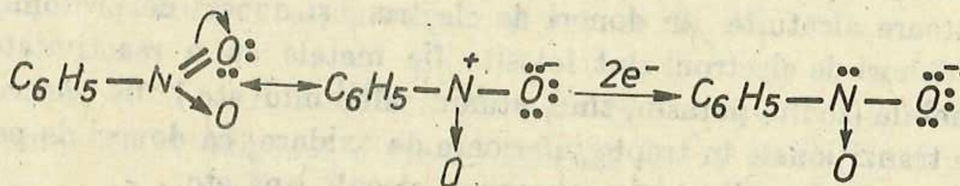
Se formează un anion (cu două sarcini negative), deci o bază, care acceptă cu uşurinţă doi protoni formînd compusul saturat, alcoolul:



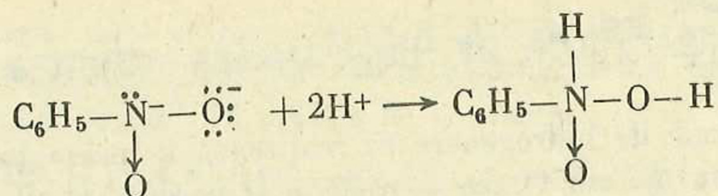
Pe această cale aldehidele sînt reduse la alcooli primari, iar cetonele la alcooli secundari.

Reducerea nitroderivaţilor la aminele corespunzătoare, proces practicat industrial mai ales pentru derivaţii aromatici, trece prin cîteva stadii intermediare ai căror produşi pot fi izolaţi. De exemplu, pentru reducerea nitrobenzenului la anilină se poate formula următorul mecanism de reacţie:

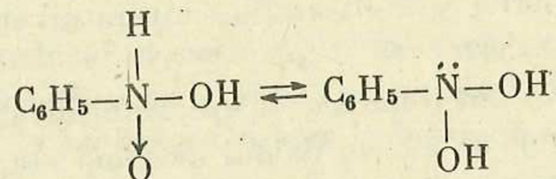
— dubla legătură azot-oxigen se polarizează şi permite atomului de azot să accepte de la metal doi electroni:



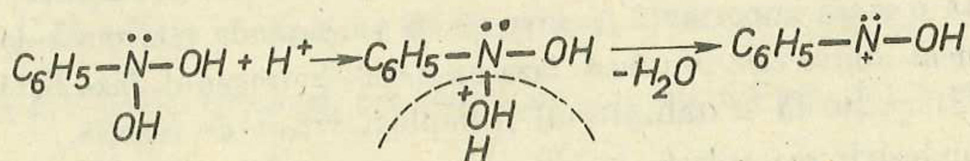
— anionul format acceptă doi protoni şi trece în N-oxidul-fenilhidroxilaminei,



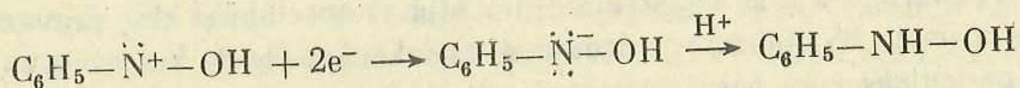
care se transformă în N,N-dihidroxianilină:



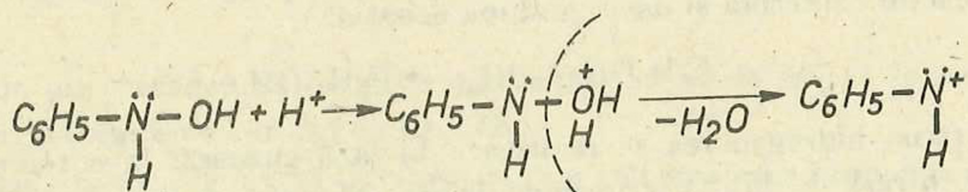
— prin acceptarea unui proton la una din grupările hidroxil, urmată de eliminarea unei molecule de apă, N,N-dihidroxianilina formează un ion amoniu,

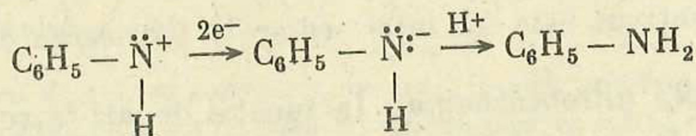


care acceptă succesiv doi electroni şi un proton formînd fenilhidroxilamina stabilă:



Procesul de reducere continuă în acelaşi mod pînă la formarea anilinei, adică:





În general, din cauza naturii eterogene a legăturilor multiple din substrat, reacţiile de reducere decurg cu mecanisme heterolitice, dar nu ca simple adiţii nucleofile ci ca disproporţionări electronice compensate succesiv de protonii şi electronii sistemului reducător.

5.10.2. APLICAȚII ALE REACȚIILOR DE HIDROGENARE-REDUCERE

Toate procesele de hidrogenare se realizează în prezența catalizatorilor pentru că aceștia măresc viteza de reacție și permit scăderea temperaturii.

Viteza de reacție fiind condiționată și de structura moleculară a substanței hidrogenate, hidrogenările se realizează la temperaturi și presiuni care acoperă un domeniu larg de valori.

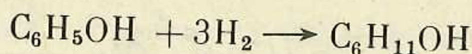
Catalizatorii folosiți pot fi metale: în special nichelul, cuprul, platina etc.; oxizi de metale: oxidul de cupru, oxidul de crom etc; sau săruri: cromiți, cromați etc. O atenție deosebită trebuie acordată impurităților din materiile prime, care pot constitui otrăvuri pentru catalizatori.

În cazul hidrogenărilor în fază lichidă, cu catalizator în suspensie, agitarea prezintă o mare importanță, pentru că de ea depinde realizarea contactului permanent dintre cele trei faze (faza gazoasă—hidrogenul, faza lichidă—substratul, faza solidă—catalizatorul) și implicit viteza de reacție.

În industrie reactoarele de hidrogenare sînt prevăzute cu unul sau două sisteme de recirculare forțată a suspensiei lichid-catalizator și a hidrogenului.

Pentru că hidrogenul se dizolvă în anumite metale, printre care și fierul și pentru că dintre toate gazele el are cea mai mare viteză de difuziune, instalațiile de hidrogenare se construiesc din oțeluri speciale și sînt prevăzute cu sisteme speciale de etanșare, evitîndu-se astfel scăpările de hidrogen, care sînt foarte periculoase (cu aerul formează amestecuri explozive, în limite foarte largi 4—75%).

5.10.2.1. **Hidrogenarea fenolului.** Hidrogenarea fenolului la ciclohexanol este o reacție exotermă și decurge după ecuația:



$$C_6H_5OH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH$$

Industrial hidrogenarea se realizează în fază gazoasă, la o temperatură cuprinsă între 130—170°C, o presiune de cca 20 atm și în prezența unui mare exces de hidrogen.

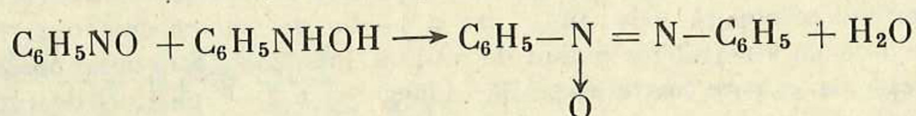
Drept catalizator se folosește nichelul-Raney.

Ciclohexanolul obținut este un intermediar la fabricarea caprolactamei.

5.10.2.2. **Reducerea nitrobenzenului.** În funcție de pH-ul soluției în care are loc reducerea, se formează diferite substanțe. Astfel, prin reducerea nitrobenzenului cu hidrogen în stare născîndă, obținut de exemplu din acid clorhidric și fier, deci în mediu acid, se obține anilină.

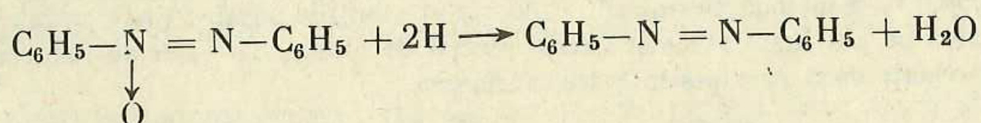
Reducerea în mediu neutru, de exemplu cu zinc și clorură de amoniu, conduce la fenilhidroxilamină, produsul intermediar — nitrozobenzenul — nefiind izolabil în acest caz.

În mediu bazic, dacă se lucrează cu reducători slabi, se obține azoxibenzenul. Acesta rezultă din reacția nitrozobenzenului cu fenilhidroxilamina, intermediari stabili formați în reacția de reducere.

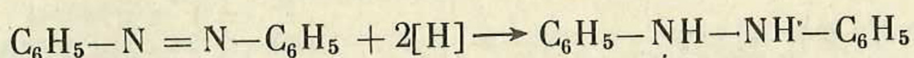


$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N} = N-C_6H_5 + H_2O$$

În prezența unor reducători mai energici, dar tot în mediu alcalin (de exemplu zinc și hidroxid de sodiu), se formează hidrazobenzenul, ca urmare a reducerii azoxibenzenului la azobenzen și apoi la hidrazobenzen:



$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N} = N-C_6H_5 + 2H \longrightarrow C_6H_5-N = N-C_6H_5 + H_2O$$



$$C_6H_5-N = N-C_6H_5 + 2[H] \longrightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$$

Dintre toți acești compuși, cea mai mare importanță practică o prezintă anilina.

Pentru fabricarea industrială a anilinei se folosesc de obicei procedee discontinue.

Reducerea nitrobenzenului se face cu fier și acid clorhidric. Practic, în reactorul de reducere se introduce o soluție de acid clorhidric, 10—15% din cantitatea de fier necesară și la sfîrșit nitrobenzenul. Apoi, în timp de cîteva ore, se introduce și restul de fier. Reactorul trebuie să fie prevăzut cu un bun sistem de agitare și cu un condensator, care să asigure condensarea vaporilor formați. Temperatura trebuie menținută la 75—80°C. Separarea anilinei din masa de reacție și purificarea ei se realizează prin mai multe variante, ca de exemplu: antrenarea cu vapori de apă, sifonarea sau filtrarea, urmate de distilare.

Într-un alt procedeu, în loc de o soluție de acid clorhidric se folosește, ca reducător, o soluție de clorură de fier (II).

Anilina este întrebuințată la fabricarea de coloranți, medicamente, acceleratori de vulcanizare etc.

Activitate experimentală

Reducerea nitrobenzenului

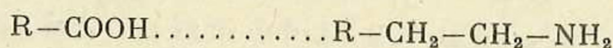
Într-un balon de 100 ml capacitate, cu fund rotund, prevăzut cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă de circa 30 cm lungime, se introduc 10 g pilitură de fier, 4 ml apă și 1 ml acid clorhidric concentrat. Se încălzește la flacăra unui bec de gaz, la fierbere, 1—2 minute. Se observă degajarea hidrogenului. În această situație se introduce 1 ml nitrobenzen, se astupă balonul cu dopul prevăzut cu tubul de evacuare, se agită și apoi se încălzește pe baie de apă, care fierbe, 10—15 minute agitînd periodic. Se va observa că după introducerea nitrobenzenului formarea și degajarea bulelor de hidrogen încetează aproape complet. Se scoate balonul din baia de apă și se alcalinizează conținutul său prin adăugarea a 2—3 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 10%.

Conținutul balonului este supus distilării prin încălzire directă pe sită, colectînd vaporii printr-un tub de aducțiune într-o eprubetă cufundată într-un pahar cu apă rece. Se colectează 3—4 ml de amestec apă-anilină, după care se oprește distilarea. Amestecul tulbure (emulsie) se separă prin adăugarea a 1—2 g de clorură de sodiu; după 1—2 minute se separă un strat uleios gălbui de anilină. Prezența acesteia se poate constata printr-o reacție de culoare foarte sensibilă; adăugarea a 1—2 picături de furfurol produce o colorație roșie intensă și persistentă.

Exerciții și probleme

1. Propuneți o metodă de sinteză a alcoolului *n*-butilic pornind de la acetaldehidă și indicați dacă pe parcursul etapelor există reacții de hidrogenare sau de reducere.

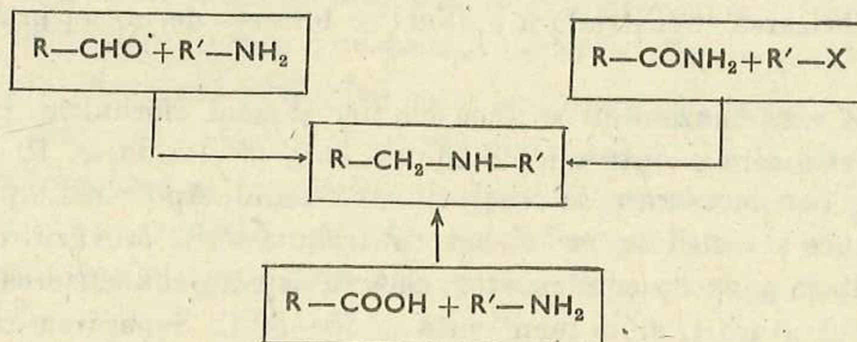
2. Apreciați dacă este posibilă transformarea



$$R-COOH \ldots\ldots\ldots\ldots R-CH_2-CH_2-NH_2$$

În caz afirmativ indicați etapele necesare și precizați dacă printre acestea sînt și reacții de hidrogenare sau de reducere și care anume. Ce aprecieri se pot face despre transformarea inversă (o amină primară într-un acid carboxilic, cu un atom de carbon în minus).

3. Se consideră următoarea schemă:



Indicați fazele intermediare ale acestor reacții și precizați care din ele sînt procese de reducere sau de hidrogenare.

4. În care fază a procesului de fabricare a caprolactamei se folosește o reacție de hidrogenare? În ce condiții are loc această reacție?

5. 1 677,27 cm^3 nitrobenzen cu $\rho = 1{,}1$ g/cm^3 formează prin reducere substanța A care se supune diazotării în prezența acidului clorhidric obținîndu-se o nouă substanță B, care reacționează cu apa la cald și conduce la substanța C (produs principal). Se cere:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice și să se identifice substanțele A, B, C;

b) masa de hidrogen consumată la reducere, știind că se folosește un exces de 5% față de masa teoretică necesară;

c) masa de substanțe B, C, rezultate.

6

SCHEME DE CHIMIZARE A UNOR MATERII PRIME NATURALE

Chimizarea reprezintă ansamblul proceselor fizico-chimice sau chimice, realizate în cadrul unor procedee tehnologice, prin intermediul cărora o materie primă este transformată în produse utile, intermediare sau finite, cu o valoare ridicată.

Principalele materii prime naturale supuse chimizării sînt: petrolul, gazele naturale, cărbunii și lemnul.

Prin chimizare se realizează o valorificare superioară a acestor materii prime în comparație cu folosirea lor ca surse de energie.

De exemplu, în cazul prelucrării petrolului, luat ca stare de referință, indicele de creștere a valorii este aproximativ 5 pentru combustibili și lubrefianți, 20 pentru solvenți, 40—50 pentru detergenți, 80—100 pentru masele plastice, 120—150 pentru elastomeri și 500—800 pentru fibrele sintetice. Rezultă evident, că, cu cît gradul de prelucrare a materiei prime este mai mare, cu atît și posibilitățile de valorificare cresc.

Prin chimizarea acestor materii prime naturale s-au constituit noi ramuri ale științei și industriei denumite *carbochimie*, în cazul prelucrării cărbunilor de pămînt, și *petrochimie* în cazul prelucrării petrolului și gazelor naturale.

Carbochimia și, în special, petrochimia au generat o adevărată revoluție tehnică, însoțită de consecințe economice deosebite, pentru că, pe de o parte produsele sintetice obținute: mase plastice, fire și fibre, elastomeri, coloranți etc. s-au dovedit a fi înlocuitori remarcabili ai produselor naturale, în multe cazuri avînd calități superioare acestora, iar pe de altă parte pentru că prețul lor de cost este, de regulă, inferior prețului produselor naturale înlocuite.

Pentru țara noastră care dispune de valoroase zăcăminte de cărbuni, petrol și gaze naturale, chimizarea acestora prezintă o mare importanță economică.

Gazul metan românesc, cel mai pur gaz metan din lume (conține 99,7% metan), este chimizat de mult timp. Prima instalație de negru de fum din Europa, a doua instalație industrială de amoniac, pe plan mondial, s-au realizat în țara noastră, folosind ca materie primă metanul.

Petrolul românesc se caracterizează printr-un conținut mare de hidrocarburi aromatice, deficitare pe plan mondial, dar deosebit de valoroase pentru tehnologiile de chimizare.

Din aceste motive, dezvoltarea industriei noastre chimice are în vedere aplicarea prioritară a proceselor tehnologice bazate pe chimizarea resurselor naturale de hidrocarburi.

Se preconizează ca în viitor cărbunii să fie utilizaţi cu precădere în scopur energetice, iar petrolul şi gazele naturale să se folosească preferenţial pentr chimizare, realizîndu-se astfel o valorificare superioară intensivă a aceste bogăţii a ţării noastre.

6.1. CHIMIZAREA METANULUI

Sub denumirea de gaz metan se înţeleg în general gazele naturale, în car metanul se găseşte într-un procent de 70—99%, alături de etan, propan, butan azot, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, heliu şi argon.

Zăcămintele de gaze naturale pot însoţi sau nu zăcămintele de petrol sa cărbune.

În ţara noastră se găsesc importante zăcăminte de gaz metan situate î zonele: Copşa Mică, Sărmăşel, Bazna, Deleni etc., caracteristica acestor zăcă minte fiind înalta puritate a lor (peste 99% metan).

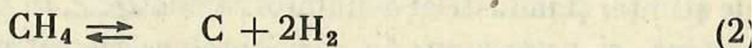
Principalele căi de chimizare a metanului sînt prezentate în figura 21

Importanţa fiecăreia din aceste căi depinde de natura şi de utilizările pro dusului rezultat.

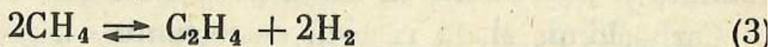
a) *Descompunerea termică* a metanului este un proces complex, în car se produc mai multe reacţii reversibile şi paralele.



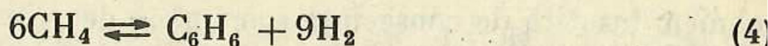
$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \quad (1$$



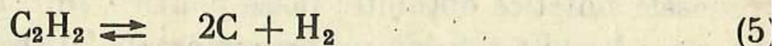
$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \quad (2$$



$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2 \quad (3$$



$$6CH_4 \rightleftharpoons C_6H_6 + 9H_2 \quad (4$$



$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2 \quad (5$$

Reacţia (1) din care se formează acetilena are loc cu viteze foarte mari într 1300°C şi 1400°C, dar între 1300°C şi 1500°C se produce, cu viteze mai mici, ş reacţia (5) de descompunere a acetilenei. Reacţia (2) de descompunere a metanului în carbon şi hidrogen începe la o temperatură de 600°C—700°C şi este aproape totală la 1300°C. La 700°C începe şi reacţia (3), concentraţia în etenă atingînd un maxim la 1100°C. În sfîrşit reacţia (4) se desfăşoară cu o viteză relativ mare, în sensul formării benzenului, la o temperatură de 1200°C.

Din analiza acestor date rezultă că pentru realizarea unei conversii cît mai mari în acetilenă trebuie să se lucreze la o temperatură cuprinsă între 1300°C şi 1450°C, într-un timp cît mai mic, cca 0,01 s, pentru a evita descompunerea acetilenei (conform ecuaţiei (5)) şi sub o presiune scăzută pentru a deplasa spre dreapta echilibrul reacţiei (1) din care rezultă un volum dublu de gaze. Imediat după reacţie gazele trebuie răcite brusc, la cca 200°C, pentru a împiedica producerea reacţiilor (2), (3), (4) şi (5) care au loc la temperaturi de peste 600°C.

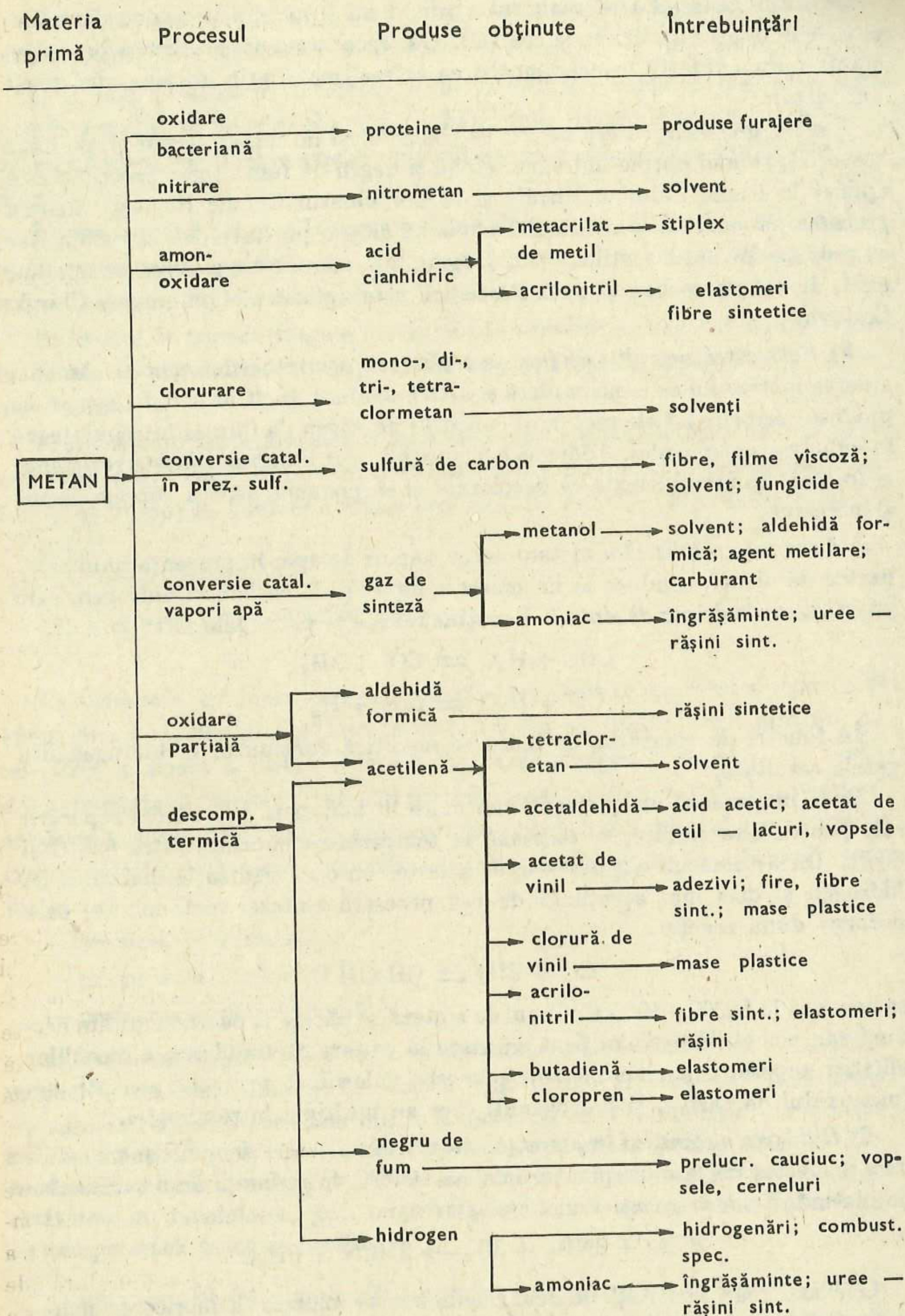


Fig. 21. Principalele căi de chimizare a metanului.

Piroliza metanului se realizează prin două tipuri de procedee continue: procedeul în care încălzirea la cca 1400°C se face cu un arc electric și procedeul numit termooxidativ în care încălzirea se realizează prin arderea unei părți din metan.

Pentru *procedeul cu arc electric* se poate folosi un metan impur și, pe lîngă acetilenă, se mai obține hidrogen, etenă și negru de fum. Acest procedeu este aplicat la Uzina Chimică Rîșnov și la Combinatul Chimic Borzești. Pentru *procedeul termooxidativ* metanul trebuie să aibă o puritate de peste 95%, iar ca produse, pe lîngă acetilenă și hidrogen, mai rezultă din arderea metanului: oxid, dioxid de carbon și apă. Procedeul este aplicat la Combinatul Chimic Craiova.

b) *Fabricarea negrului de fum* se realizează prin procedee speciale, în care arderea metanului este incompletă și astfel condusă, încît negrul de fum să fie produsul principal. Cele mai mari cantități de negru de fum se întrebuințează în industria cauciucului. Adăugat cauciucului brut îi îmbunătățește rezistența la frecare. Se mai folosește ca decolorant și ca pigment pentru vopsele, lacuri și cerneluri.

c) *Conversia catalitică* a metanului cu vapori de apă, în prezența unui catalizator de nichel, conduce la un amestec de oxid de carbon și hidrogen, care poartă numele de *gaz de sinteză*. Ecuațiile reacțiilor principale sînt:



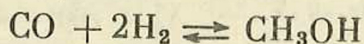
$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

În funcție de condițiile de lucru se modifică conținutul în hidrogen din gazele rezultate.

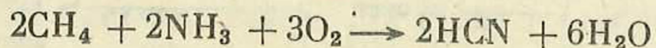
Dacă interesează un conținut mai mare în hidrogen, în vederea separării sale pentru alte sinteze, se lucrează la temperaturi cuprinse între 650°C și 800°C. Dacă urmărim obținerea unui amestec cu o concentrație mai mică de hidrogen și deci mai apropiată de cea necesară sintezei metanolului, care decurge după reacția:



$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

se lucrează la 900°C—1000°C. Gazul de sinteză se obține și pe alte căi: din cărbuni sau petrol. Este valorificat ca atare la sinteza metanolului, a alcoolilor alifatici superiori, a amoniacului, sau este valorificat prin componenții săi (monoxidul de carbon și hidrogenul) care au multiple întrebuințări.

d) *Oxidarea metanului în prezența amoniacului*, proces denumit și *amonoxidare* se efectuează la o temperatură de cca 1000°C, în prezența unui catalizator de platină. Ecuația reacției globale este:



$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2HCN + 6H_2O$$

Cele mai mari cantități de acid cianhidric se folosesc la fabricarea polimetacrilatului de metil (stiplex) și a acrilonitrilului din care se obțin fibre sintetice și cauciuc sintetic.

Transformat în cianuri (de sodiu, potasiu) se întrebuinţează în galvanotehnică şi la prelucrarea unor minereuri.

e) O cale deosebit de interesantă de valorificare a metanului constă în *transformarea sa în proteine sintetice*, pe baza unui proces de fermentaţie realizat cu ajutorul microorganismelor de tipul levurilor, bacteriilor sau mucegaiurilor.

În prezent sînt aplicate la scară industrială mai multe procedee de biosinteză a proteinelor, care folosesc metan sau alte materii prime: motorină, *n*-parafine, metanol, etanol, zaharuri, amidon, celuloză.

Procedeul de transformare a metanului în proteine se bazează pe oxidarea biochimică a metanului, cu oxigenul din aer, în prezenţa unor săruri anorganice în soluţie.

Proteinele obţinute din metan au o compoziţie asemănătoare cu a proteinelor din soia. Principalul avantaj al fabricării proteinelor sintetice constă în faptul că timpul de dublare a masei proteice este de 20—120 minute.

6.2. CHIMIZAREA PETROLULUI

Ca urmare a compoziţiei sale extrem de complexă petrolul nu poate fi supus direct chimizării. În timp ce metanul din zăcăminte are o puritate de 98—99% şi poate fi direct chimizat, în cazul petrolului nu se poate vorbi de o puritate a acestuia, petrolul fiind un amestec complex de hidrocarburi solide şi gazoase dizolvate în hidrocarburi lichide. Din această cauză prelucrarea petrolului în scopul valorificării sale superioare, se face în trei etape distincte:

— prelucrarea primară,

— prelucrarea secundară,

— prelucrarea petrochimică.

a) **Prelucrarea primară** constă în aplicarea unor metode fizice (distilări, extracţii, cristalizări etc.) şi furnizează în principal carburanţi şi lubrefianţi. Pe această cale se separă mai multe amestecuri cu o compoziţie mai simplă, **numite fracţiuni petroliere (benzină, petrol lampant, motorină, păcură). Ele se deosebesc prin numărul de atomi de carbon ai hidrocarburilor care le alcătuiesc şi, bineînţeles, prin proprietăţile lor, ca de exemplu, intervalul de temperatură în care distilă.**

O imagine globală a prelucrării primare a ţiţeiului, cu indicarea principalelor procese fizice ce au loc în această etapă, este redată de schema din figura 22.

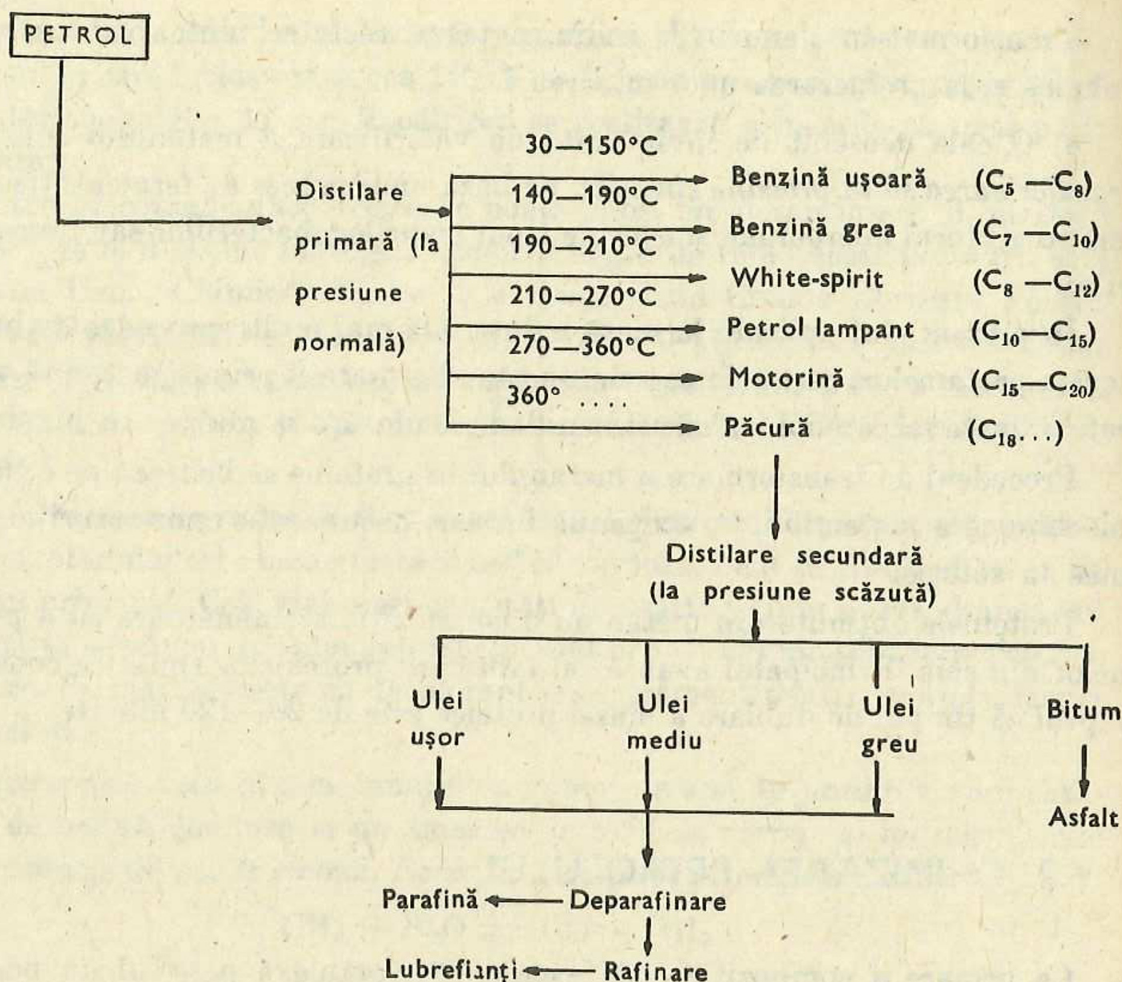


Fig. 22. Schema prelucrării primare a țițeiului

Acest tip de prelucrare a țițeiului nu poate fi evitat din două motive:

— nevoia permanentă și mereu în creștere de carburanți, deși această cale de valorificare este mai puțin rentabilă;

— nevoia izolării unor amestecuri simple, eventual termeni puri (hidrocarburi pure), impusă de condițiile de prelucrare petrochimică.

b) **Prelucrarea secundară** constă în aplicarea unor metode fizico-chimice de transformare a fracțiunilor rezultate la distilarea primară din cadrul etapei anterioare. Produsele prelucrării secundare sînt termeni aproape puri de tipul arenelor (benzen, toluen, xileni) și alchenelor inferioare (etenă, propenă, butene) obținuți alături de cantități suplimentare de benzină și cocs petrolier. Procesele care stau la baza acestei prelucrări sînt: reformarea catalitică, cracarea catalitică, cracarea termică, piroliza, izomerizarea catalitică etc.

Reformarea catalitică (platformarea sau aromatizarea catalitică) reprezintă procesul de dehidrogenare a cicloalcanilor, de dehidrogenare și ciclizare a alcanilor, de izomerizare a *n*-alcanilor sau de dehidroizomerizare a alchil-ciclopentanilor, cu formare de hidrocarburi aromatice mononucleare (benzen și omologi).

Materia primă folosită la reformare o constituie fracțiunile de benzină, cărora li se mărește cifra octanică pe această cale.

Procesul se realizează la presiuni de 15—30 atm și temperaturi de 500°C, în prezența unui catalizator de platină pe suport de alumină (conținut de platină 0,3—0,6%).

Cracarea catalitică reprezintă procesul de rupere a unor legături simple, de tip $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, din hidrocarburile conținute în fracțiunile petroliere grele, sub acțiunea căldurii în prezența catalizatorilor. Catalizatorii folosiți sînt alumosilicați sintetici amorfi sau cristalini (site moleculare). Catalizatorii sintetici conțin 5—15% Al_2O_3 și restul SiO_2. Ei au un ciclu de funcționare de 10—15 minute după care trebuie regenerați (cu aer cald sau vapori de apă). Materia primă introdusă în acest proces este motorina din care rezultă benzine cu cifră octanică ridicată (C.O. = 80—86) și un amestec de gaze alcătuit din alchene inferioare.

Cracarea catalitică a motorinei se desfășoară la 480—500°C, la presiune de 1—2,5 atmosfere cu catalizator în strat fluidizat.

Cracarea termică reprezintă, ca și cracarea catalitică, tot un proces de rupere a unor legături simple de tip $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ din alcanii și izoalcanii superiori conținuți în fracțiunile grele petroliere sub acțiunea căldurii și sub presiune.

Sub acțiunea căldurii, moleculele din amestec se activează pînă la valoarea energiei de legătură $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ ce urmează a se rupe; valoarea acestei energii depinde de natura celor doi atomi de carbon și ea crește în ordinea:

$$C_{terțiar} < C_{secundar} < C_{primar}$$

Rolul presiunii este de a favoriza randamentul în produse lichide. Din punct de vedere al condițiilor de lucru se cunosc mai multe variante de cracare, și anume:

— în fază de vapori la 600—640°C și 0,5—2 atmosfere,
— în fază lichidă la 460—540°C și 15—35 atmosfere,
— selectivă, la 350—520°C și 25—50 atmosfere,
— cu reformare la 550—600°C și 40—60 atmosfere.

În prezent dintre cele patru variante se practică aproape exclusiv cracarea termică selectivă al cărei randament în benzină este optim. Produsele rezultate la cracarea termică sînt: gaze (amestec de alcani și alchene inferioare $-C_2-C_4-$, numite gaze de rafinărie sau gaze de cracare), benzină de cracare (C.O. = 64—68) și cocs petrolier.

O imagine a principalelor metode de prelucrare secundară a fracțiunilor petroliere poate fi urmărită pe schema din figura 23.

c) **Prelucrarea petrochimică** este etapa cea mai complexă și se realizează prin procese chimice ca, de exemplu: alchilări, oxidări, hidrolize, adiții, condensări, polimerizări etc.

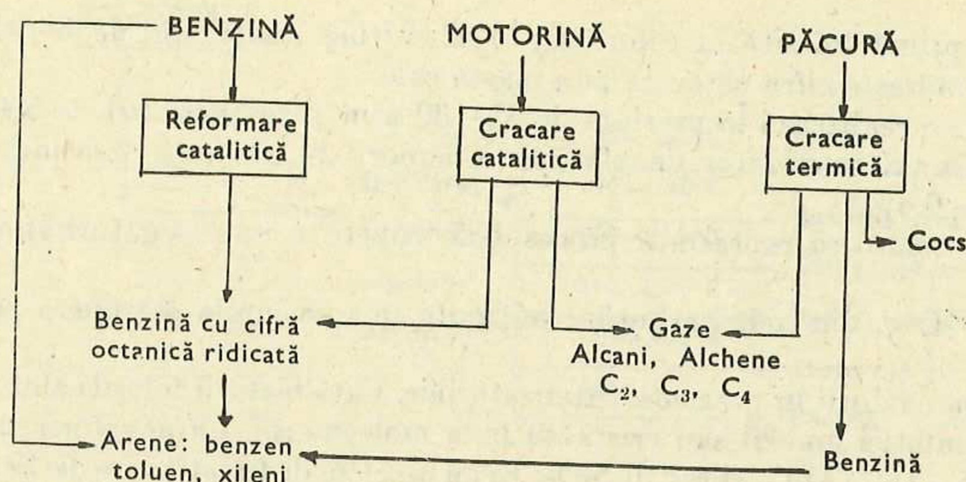


Fig. 23. Schema prelucrării secundare a petrolului.

Condițiile de lucru sînt specifice fiecărui proces și depind de tipul de reacție care are loc, precum și de reactanții care participă.

Căile de prelucrare petrochimică sînt foarte numeroase și numărul lor este în continuă creștere.

Principalele materii prime le constituie gazele de rafinărie, care provin din procesele de prelucrare primară a petrolului (gaze de stabilizare a benzinelor) și din procesele de prelucrare secundară (gaze de cracare, gaze de piroliză etc.). Gazele de rafinărie conțin hidrocarburi cu 1 pînă la 5 atomi de carbon în moleculă și sînt prelucrate pe fracțiuni.

Pentru exemplificare, în schemele din figurile 24, 25, 26 sînt prezentate principalele căi de chimizare ale acestor fracțiuni.

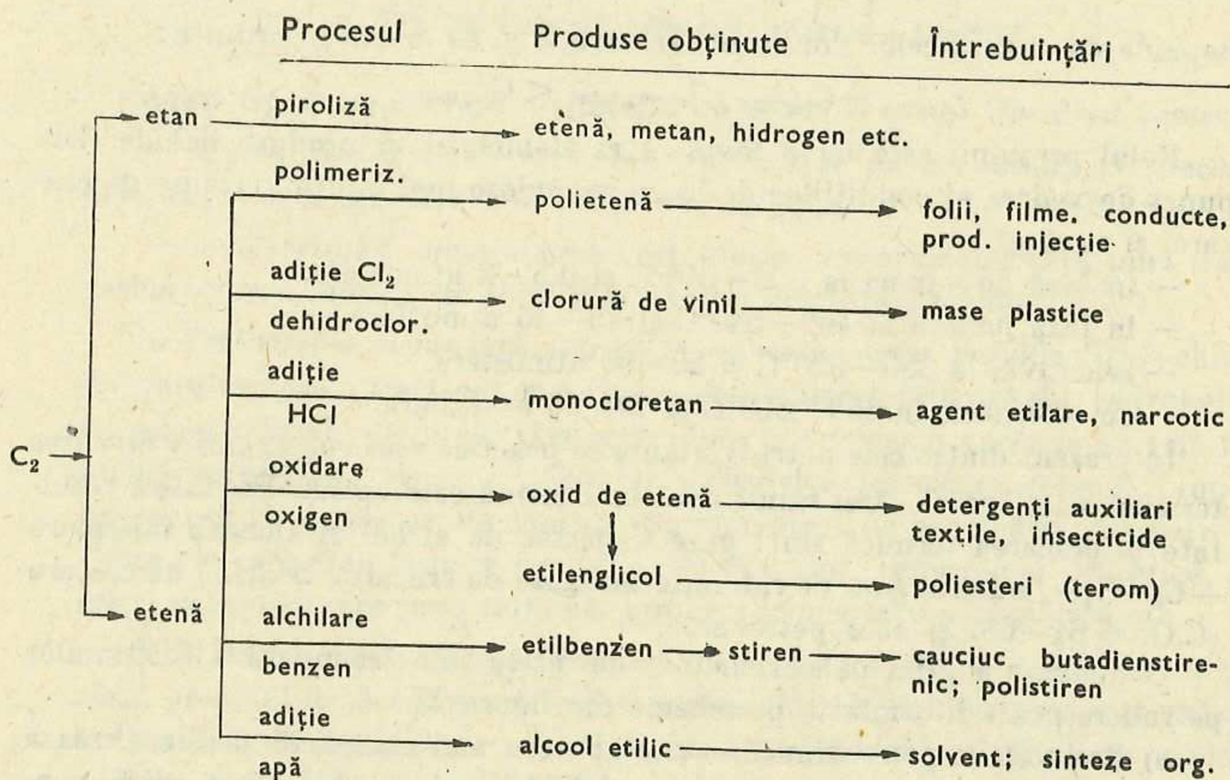


Fig. 24. Principalele căi de chimizare a fracției C_2.

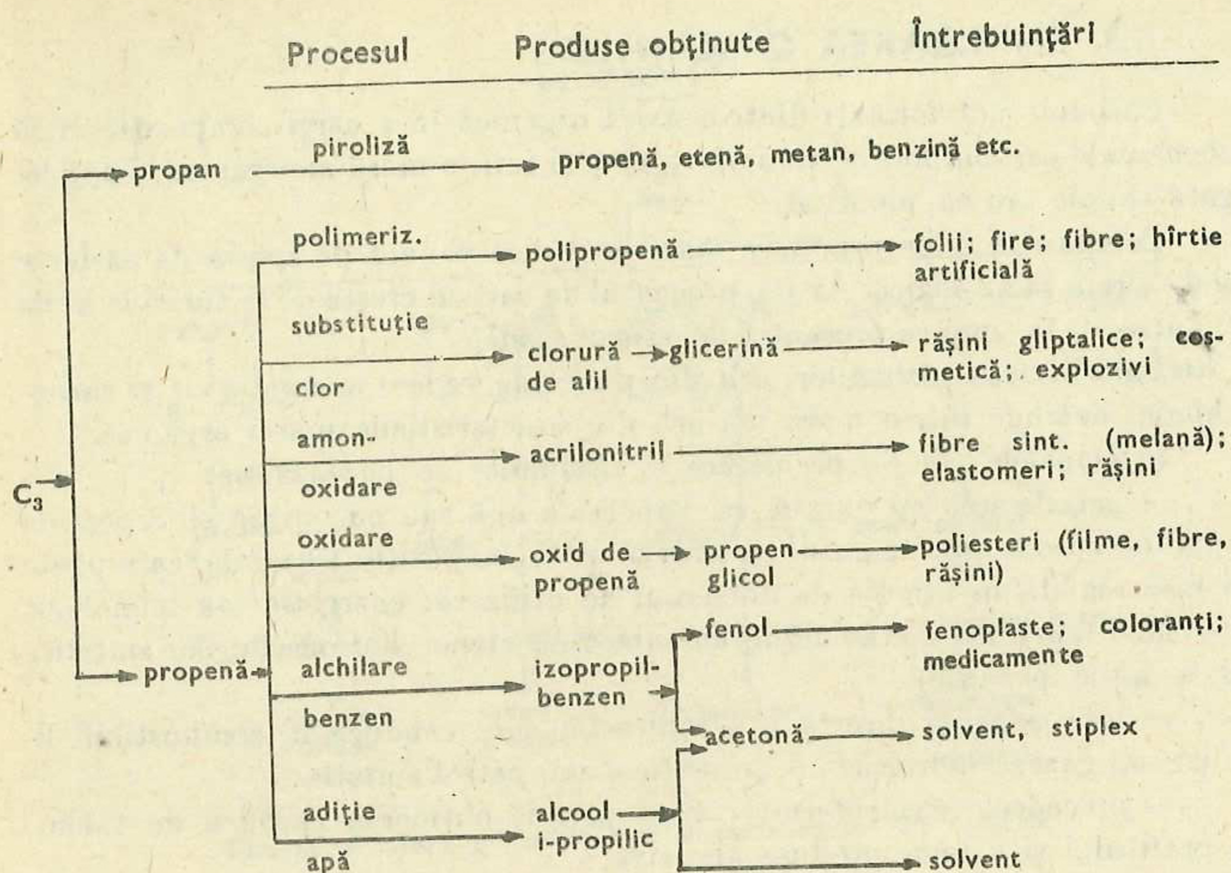


Fig. 25. Principalele căi de chimizare a fracţiei C_3.

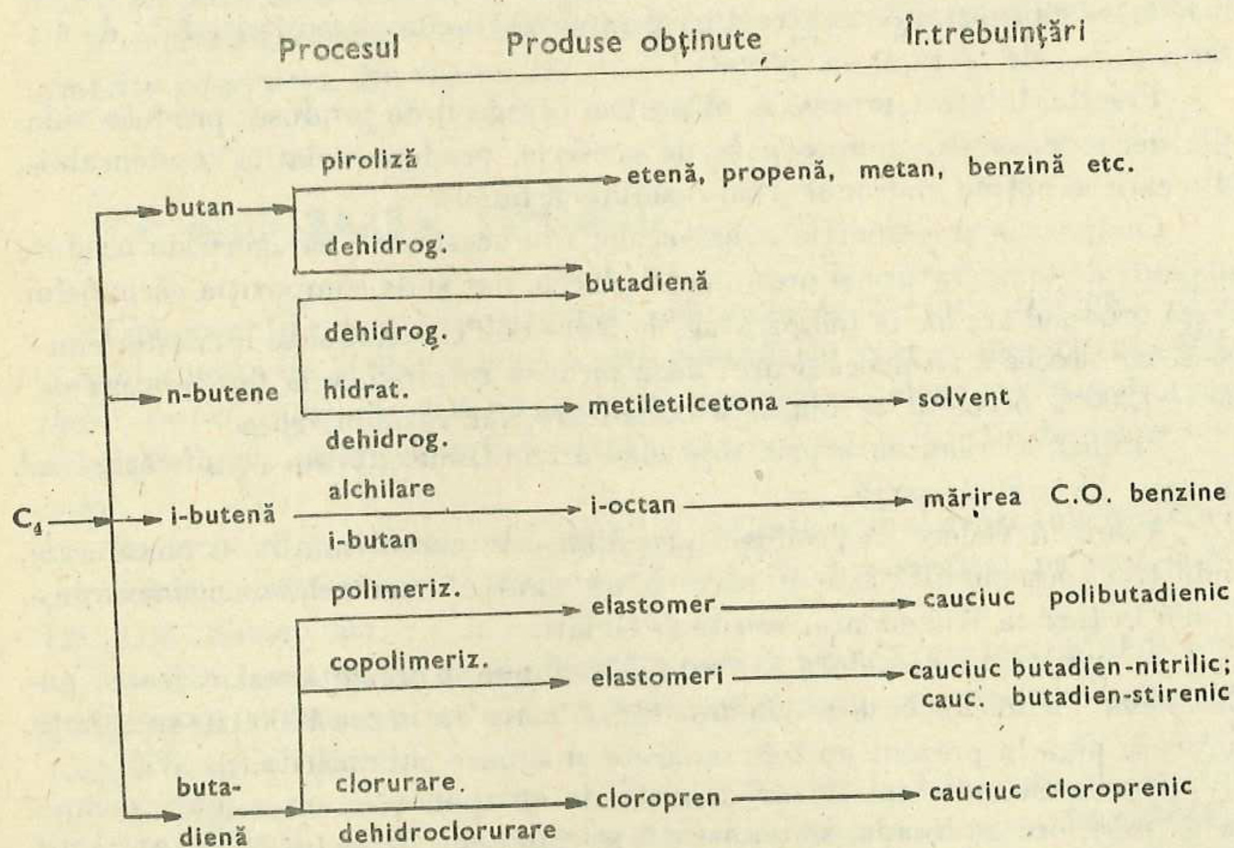


Fig. 26. Principalele căi de chimizare a fracţiei C_4.

6.3. CHIMIZAREA CĂRBUNILOR

Cărbunii sînt formați dintr-o masă organică în a cărei compoziție intră elementele carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf, o masă anorganică și apă legată chimic sau ca umiditate.

Compoziția și proprietățile masei organice depind de specia de cărbune și de vîrsta sa geologică. Astfel, procentul de carbon crește de la turbă la huilă și antracit, în timp ce procentul de oxigen scade.

Valorificarea cărbunilor, atît din punct de vedere energetic cît și carbochimic, depinde într-o mare măsură de caracteristicile masei organice.

Principalele căi de prelucrare a cărbunilor se bazează pe:

— gazeificarea cu oxigen, cu vapori de apă sau cu oxigen și vapori de apă, din care se obține gazul de sinteză cu o compoziție variabilă, care poate fi însă reglată în funcție de domeniul de utilizare: energetic sau tehnologic (în cazul fabricării metanolului, amoniacului, etenei, hidrocarburilor sintetice și a altor produse);

— hidrogenarea directă sau indirectă, care conduce la combustibili lichizi sau gazoși, hidrocarburi aromatice sau petrol sintetic;

— procedeele electrotermice, care permit obținerea carburii de calciu, a grafitului și a unor produse abrazive;

— piroliza distructivă, în absența aerului, numită și distilare uscată.

Piroliza cărbunilor în absența aerului este un proces complex în care au loc reacții de rupere și de formare a legăturilor chimice, care conduc la un număr mare de substanțe cu structuri și proprietăți complet diferite față de materia primă de la care s-a plecat.

Practic, în acest proces, se obțin trei categorii de produse: produse volatile necondensabile, numite gaze de cocserie, produse volatile condensabile, din care se obține gudronul și un reziduu cărbunos.

Compoziția și proporția substanțelor din aceste trei categorii de produse depinde de temperatura și presiunea de lucru, dar și de compoziția cărbunelui. Dacă procesul are loc la temperaturi de 500—600°C reziduul se numește semicocs, iar procesul semicocsificare; dacă piroliza se produce la temperaturi de 900—1200°C procesul se numește cocsificare, iar reziduul cocs.

Piroliza se realizează prin procedee discontinue, durata cocsificării fiind de cca 11 ore pe șarjă.

Avînd în vedere că produsul principal este cocsul folosit în metalurgie, industria cocsochimică este amplasată, de regulă, în centrele mari siderurgice, la noi în țară la Hunedoara, Reșița și Galați.

O importanță deosebită pentru carbochimie o prezintă valorificarea gudroanelor, lichide uleioase de culoare neagră, care conțin cca 10000 de substanțe, din care pînă în prezent au fost separate și supuse chimizării circa 350.

Separarea unor amestecuri înguste de componenți, sau a unor componenți puri, din gudroane, se realizează prin metode fizice (distilări, extracții, cristalizări etc.) și chimice, conform schemei de principiu din figura 27.

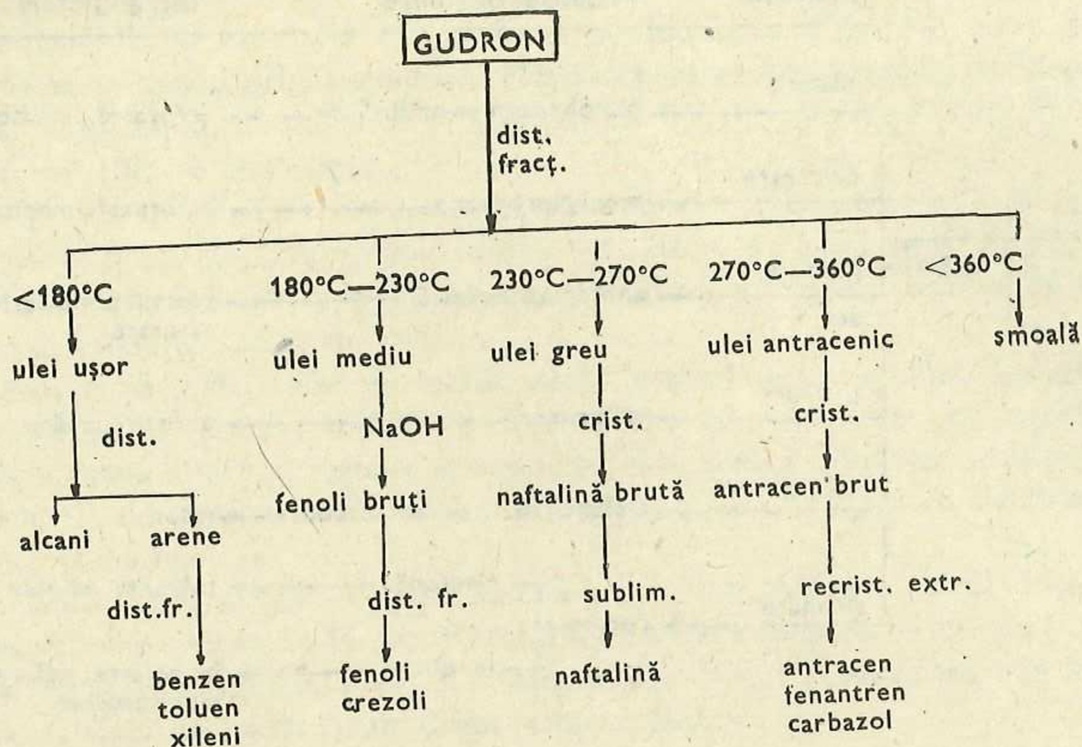


Fig. 27. Schema de prelucrare a gudroanelor de cocserie.

Chimizarea componenților separați se realizează prin diferite tehnologii, obținîndu-se o gamă largă de produse, a căror valoare este de 100—800 ori mai mare față de a cărbunilor supuși pirolizei.

Principalele căi de chimizare a benzenului toluenului și xilenilor pot fi urmărite pe schema din figura 28.

6.4. CHIMIZAREA LEMNULUI

Componenții principali ai lemnului sînt: celuloza 50—60%, lignina 20-30% și hemiceluloza 6—25%. Pe lîngă acești compuși, în lemn se mai găsesc gume, rășini, ceruri, substanțe tanante, grăsimi, proteine, alcaloizi și săruri de potasiu și calciu, ale căror proporții variază în limite largi, în funcție de specia lemnoasă.

Cu toate că prețul său este destul de ridicat, lemnul constituie o materie primă importantă pentru industria chimică, fiind valorificat pe mai multe căi, care constau în:

— Obținerea pastei de celuloză din care se fabrică: xantogenatul de celuloză respectiv mătasea artificială, acetatul precum și nitratul de celuloză pentru lacuri și filme.

— Obținerea unor derivați ai ligninei, folosiți la fabricarea de adezivi.

— Hidroliza părții celulozice la dizaharide folosite ca adaos la nutrețuri și la fabricarea alcoolului etilic.

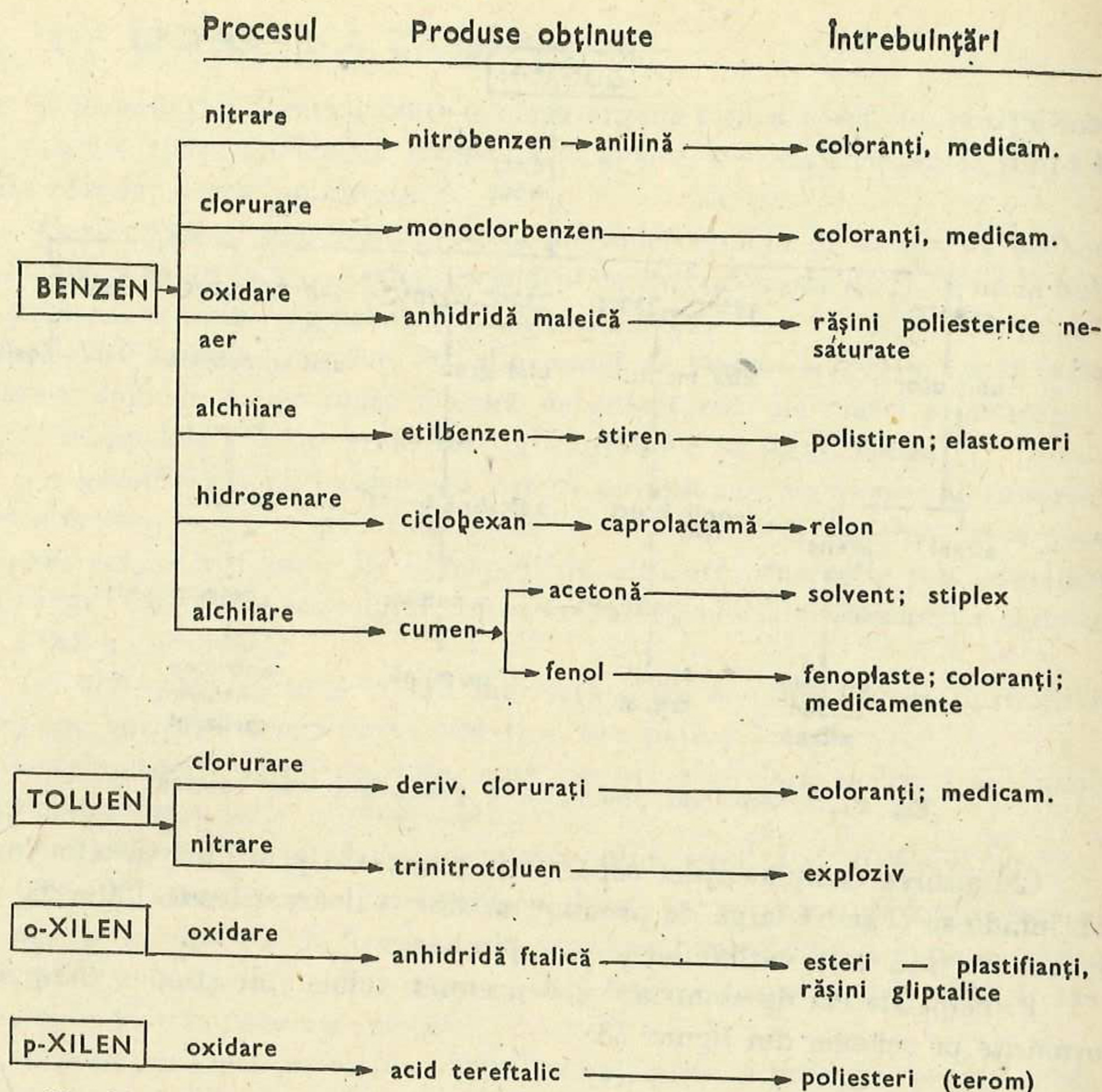


Fig. 28. Principalele căi de chimizare a benzenului, toluenului, xilenilor.

— Extracția coloranților, folosiți în vopsitorie; a tananților, folosiți la prelucrarea pielii și la fabricarea cernelurilor; a uleiurilor eterice, folosite ca substanțe odorante, a alcaloizilor, folosiți în industria medicamentelor etc.

— Descompunerea termică în absența aerului, numită și distilare uscată, procedeu industrial aplicat pe scară largă datorită varietății produselor care se obțin.

Distilarea uscată se realizează prin mai multe variante de procedee, discontinue sau continue, la temperaturi de cca 400°C.

Se obțin produse gazoase, lichide (acidul pirolignos) și solide (cărbunele de lemn) a căror compoziție variază în limite largi, ce depind de condițiile de lucru și de specia lemnoasă supusă carbonizării.

Compoziția medie a gazelor este următoarea: 45—55% dioxid de carbon; 28—35% monoxid de carbon, 3,5—10% metan, 1—5% hidrogen, 2% etan.

Gazele fiind combustibile se folosesc la încălzirea retortelor în care are loc distilarea uscată a lemnului, la încălzirea cazanelor cu abur sau a altor instalații.

Produsul lichid este alcătuit din acid pirolignos și gudroane, care se separă în mare parte prin decantare. După separarea lor, acidul pirolignos conține, de exemplu, circa 8—10% acid acetic, 3% fracțiune alcoolică, 7% gudroane solubile și 80% apă.

Fracțiunea alcoolică este formată din metanol 65—70%, acetonă 10—15%, acetat de metil 10—15%, formaldehidă 1—3%. Rezultă că din acidul piroligenos, prin metode adecvate, se obțin patru produse principale: acid acetic, metanol, acetonă și acetat de metil.

Valorificarea gudroanelor se realizează prin distilare fracționată. Fracțiunile rezultate se numesc uleiuri (ușoare, grele) și se folosesc ca agenți de flotație, uleiuri de impregnare a lemnului sau combustibili, iar reziduul, numit smoală de gudron de lemn, se întrebuințează ca liant pentru electrozi sau plăci izolante.

Produsul solid, numit cărbune de lemn sau mangal, este întrebuințat în metalurgie la fabricarea fontei și oțelurilor speciale (pentru că nu conține sulf), la fabricarea cărbunelui activ folosit ca decolorant și adsorbant, la fabricarea sulfurii de carbon sau drept combustibil.

PROBLEME RECAPITULATIVE*

1. La analiza unei substanțe organice care conține C, H și Cl se obțin 61,6 g CO_2 și 28,7 g AgCl. Raportul între atomi C : H = 1 : 1. Să se determine formula substanței analizate. Să se scrie reacțiile chimice ce au loc prin tratarea substanței analizate cu magneziu apoi cu aldehidă formică și urmată de hidroliza produsului obținut și să se indice tipurile reacțiilor care au loc.

R. Clorura de benzil; alcool β-feniletilic.

2. Procedeul industrial de obținere a clorurii de metil din metan și clor folosește un raport molar 5 : 1 de metan : clor și decurge la o temperatură de 450° C. Știind că în urma reacției clorul folosit se consumă integral și că după separarea metanului nereacționat se obține un amestec gazos care conține în procente de volum: 48% CH_3Cl, 35% CH_2Cl_2, 14% $CHCl_3$, 3% CCl_4 se cere:

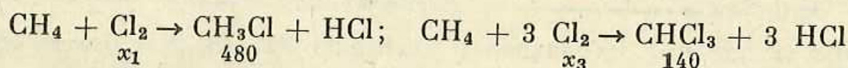
a) volumul, în condiții normale, din fiecare compus halogenat conținut în 2648,35 m^3 amestec gazos (aflat la 450° C);

b) masa și volumul de clor, în condiții normale, consumat în reacție;

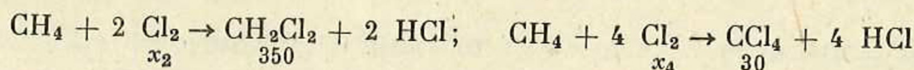
c) volumul de metan, în condiții normale, luat în lucru.

Rezolvare.

100 volume final	48 vol. CH_3Cl	Cei 2648,35 m^3
	35 vol. CH_2Cl_2	
	14 vol. $CHCO_3$	1000 m^3
	3 vol. CCl_4	cond. normale
1000 m^3 final	480 m^3 CH_3Cl	$x_1 = 480$ m^3 Cl_2
	350 m^3 CH_2Cl_2	$x_2 = 700$ m^3 Cl_2
	140 m^3 $CHCl_3$	$x_3 = 420$ m^3 Cl_2
	30 m^3 CCl_4	$x_4 = 120$ m^3 Cl_2



$$CH_4 + \underset{x_1}{Cl_2} \rightarrow \underset{480}{CH_3Cl} + HCl; \quad CH_4 + 3\ \underset{x_3}{Cl_2} \rightarrow \underset{140}{CHCl_3} + 3\ HCl$$



$$CH_4 + 2\ \underset{x_2}{Cl_2} \rightarrow \underset{350}{CH_2Cl_2} + 2\ HCl; \quad CH_4 + 4\ \underset{x_4}{Cl_2} \rightarrow \underset{30}{CCl_4} + 4\ HCl$$

Total 1 720 m^3 Cl_2 consumat (5 451,785 kg Cl_2). Raportul molar CH_4 : Cl = 5 : 1 deci vol. CH_4 necesar 1 720 · 5 = 8 600 m^3.

3. Pentru obținerea nitrobenzenului se nitrează 260 litri benzen (densitate 0,9 g/cm^3) cu un amestec nitrant care conține 32% HNO_3, 60% H_2SO_4 și 8% H_2O (HNO_3 se introduce în exces de 5% față de cantitatea necesară).

a) Prezentați mecanismul de nitrare al benzenului.

b) Calculați masa de nitrobenzen obținută.

c) Știind că s-a folosit HNO_3 de concentrație 98% ce concentrație procentuală a avut soluția de H_2SO_4 folosită pentru obținerea amestecului nitrant cu compoziția de mai sus? Care va fi compoziția procentuală a amestecului rezultat după îndepărtarea nitrobenzenului?

R. *b)* 369 kg; *c)* sol. H_2SO_4 89%; 1,94% HNO_3, 76,7% H_2SO_4, 21,36% H_2O.

4. 62,4 kg dintr-o hidrocarbură aromatică se transformă într-un nitroderivat monosubstituit, folosindu-se 300 kg amestec nitrant în care acidul azotic și acidul sulfuric se găsesc în raportul molar 1 : 3. Dacă între masa de apă inițială și finală din sistem există raportul 1 : 2 să se stabilească:

a) concentrația soluției de acid sulfuric folosit la obținerea amestecului nitrant, dacă soluția de acid azotic a avut concentrația de 80%;

b) formula hidrocarburii;

c) discutați mecanismul reacției de transformare a hidrocarburii aromatice în nitroderivatul monosubstituit.

R. *a)* 99,2% H_2SO_4; *b)* C_6H_6.

5. La temperatura de 160° C are loc obținerea acidului benzensulfonic folosindu-se acid sulfuric de concentrație 92%. Se supun reacției de sulfonare 78 kg C_6H_6. Știind că numai 50% din cantitatea de C_6H_7 reacționează, calculați masa de acid benzensulfonic obținut.

R. 79 kg acid benzensulfonic.

6. Se obține fenol pornind de la 298,8 m³ propenă, măsurați la presiunea de 4 atm și temperatura de 100°C. Se cere:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice:

b) volumul de oxigen necesar reacției (cond. normale);

c) masa de fenol obținută dacă propena reacționează integral;

d) volumul substanței obținute prin reducerea produsului secundar rezultat la fabricarea fenolului, cunoscînd că densitatea lui este 0,85 g/cm³.

R. *b)* 874,8 m³ O_2; *c)* 3 671 kg C_6H_5OH; *d)* 2,75 m³ alc. izopropilic

7. Benzenul reacționează catalitic, prin reacția de alchilare de tip Friedel-Crafts, cu o alchenă formînd compusul A, care prin dehidrogenare formează un compus B ce conține 91,52% carbon. Compusul B este folosit în industria polimerilor.

Identificați compușii A și B și calculați procentul de carbon conținut într-un amestec de A și B

a) care se află în raport de masă 1 : 2,

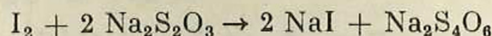
b) care se află în raport molar 1 : 2,

Prezentați mecanismul halogenării compușilor A, B la întuneric, în prezență de $FeCl_3$, ținînd seama de efectele electronice.

R. A: izopropil benzen; B : α-metilstiren; *a)* 91,017%; *b)* 91,011%.

8. În practică, gradul de nesaturare al grăsimilor este caracterizat prin indicele de iod. Aceasta reprezintă numărul de grame de iod care se pot fixa la 100 g substanță grasă, datorită dublelor legături ale radicalului acid.

O probă avînd masa de 10 g dintr-un ulei a fost tratată cu 19 g iod iar excesul de iod a fost titrat cu 500 cm³ sol. 0,1 *N* tiosulfat de sodiu, folosind ca indicator amidonul, pe baza ecuației:

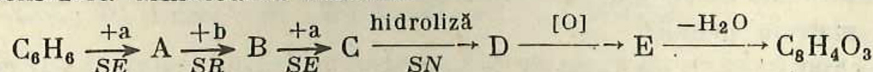


$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

Determinați indicele de iod al uleiului.

R. 126,55.

9. Se consideră următoarea schemă:



$$C_6H_6 \xrightarrow[SE]{+a} A \xrightarrow[SR]{+b} B \xrightarrow[SE]{+a} C \xrightarrow[SN]{\text{hidroliză}} D \xrightarrow{[O]} E \xrightarrow{-H_2O} C_8H_4O_3$$

Știind că substanța D este un acid monocarboxilic aromatic care conține 23,53% oxigen se cere:

1) izomerii și structura substanței D;

2) identificați substanțele A, B, C, E, a, b și prezentați mecanismele reacțiilor din schemă.

R. 1) 4 acizi și 5 esteri;

acid o-metil benzoic 2) A: $C_6H_5-CH_3$; B: $C_6H_5-CCl_3$; C: $C_6H_4(CH_3)-CCl_3$; E: $C_6H_4(COOH)_2$; a: CH_3Cl; b: Cl_2.

10. Se obține în laborator clorura de benzen-diazoniu din anilină prin diazotare. Știind că din 23,25 g anilină s-a obținut 28,1 g sare de diazoniu, se cere:

a) calculați randamentul reacției;

b) 1/2 din sarea de diazoniu se hidrolizează la 50° C obținîndu-se o substanță A. Determinați cantitatea de substanță A știind că pînă la cîntărire s-a pierdut 10%;

c) știind că o posibilitate de a obține iod-benzenul este din sarea de diazoniu, calculați ce cantitate de iod-benzen s-ar obține (fără pierderi) din cealaltă jumătate de sare de diazoniu.

R. *a)* 80%; *b)* 8,46 g fenol; *c)* 20,39 g iod-benzen.

11. Rezita, produs macromolecular cu structură tridimensională, termorigid, cunoscut sub numele de bachelită C, se obține din novolac care la temperatura de cca 90° C condensează cu CH_2O, în pozițiile orto și para din nucleul benzenic al fenolului.

Ce masă de rezită rezultă din condensarea a 800 kg novolac cu 100 kg aldehidă formică dacă 10% din aldehidă va forma grupări hidroxi metilenice iar restul punți metilenice?

R. 846 kg rezită.

12. Fibra sintetică nylon -6,6 se obține industrial prin policondensarea acidului adipic cu hexametilendiamina. Știind că s-au obținut 18,08 t nylon cu un randament de 80% față de acidul adipic, se cere:

a) masa de hexametilendiamină consumată;

b) să se indice o metodă de obținere a acidului adipic din benzen;

c) masa de fenol din care s-a preparat acidul adipic folosit.

R. *a)* 9,28 t; *c)* 9,4 t fenol.

13. Pentru obținerea cauciucului se realizează copolimerizarea butadienei cu stirenul. Știind că 316 g polimer se supun arderii, obținîndu-se 252 g apă, să se determine raportul molar butadienă: stiren.

R. 1 : 1.

14. Se obține clorură de vinil prin tratarea acetilenei, de puritate 98% (în volume), cu acid clorhidric. Prin polimerizarea clorurii de vinil obținute rezultă un polimer cu gradul de polimerizare 1 000. Folosind exces de 10% HCl față de C_2H_2 pură, iar randamentul de obținere a clorurii de vinil fiind 90%, se cere:

a) masa de polimer obținută dacă s-au folosit 457,143 m^3 acetilenă, în condiții normale, de puritatea de mai sus;

b) masa moleculară a polimerului obținut;

c) volumul, în condiții normale, de acid clorhidric gazos folosit.

R. *a)* 1 125 kg; *b)* 62 500; *c)* 492,8 m^3.

15. Pentru obținerea acidului ftalic, respectiv a anhidridei ftalice, se folosește oxidarea ortoxilenului sau a naftalinei în prezența V_2O_5, la temperatură înaltă.

a) Știind că se consumă cantități egale de oxigen și că randamentul reacției de oxidare a naftalinei este de 90% iar a *o*-xilenului 100%, să se precizeze în ce caz se folosește mai multă materie primă?

b) Dacă s-ar lucra cu un exces de 20% oxigen la ambele reacții și s-ar consuma mase egale de materie primă, în ce raport s-ar afla volumele de oxigen nereacționat?

c) Dacă în condițiile de la punctul *b)* rămîn în total 70 litri de gaz să se calculeze ce masă de anhidridă de puritate 95% se obține în total?

R. *a)* în cazul ortoxilenului; *b)* 0,805; *c)* 661,5 g anhidridă (total) 95%.

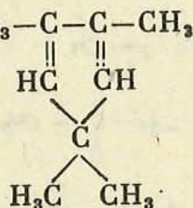
SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR

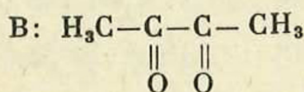
Capitolul 1.2.

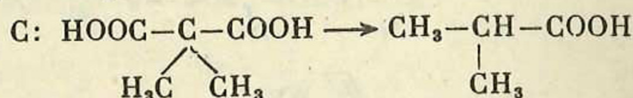
1. corecte *a), b), d), e), g), h)*.

2. CCl_4, CCl_2F_2, $Cl_2C{=}CCl_2$, C_6Br_6, $COCl_2$.

3. A: C_9H_{14} cu structura

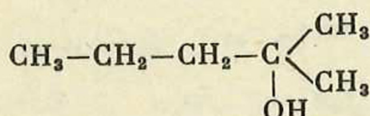


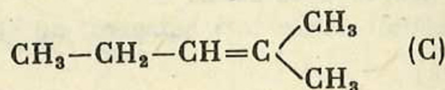
B: 

C: 

4. *a)* A: $C_5H_{10}O$

b) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (A)





5. A: $C_6H_5-CH_2Br$ (benzen cu grupa CH_2Br)

6. A: 1-metil-2, 4-ciclopentadiena.

7. A: $CH_3-C{\equiv}CH$; B: $CH_3-CO-CH_3$; C: $CH_3-\underset{OH}{\overset{CN}{C}}-CH_3$ D: $H_3C-\underset{COOH}{\overset{OH}{C^*}}-CH_3$

8. M. mol. compus C = 122; A: C_6H_6; B: $C_6H_5-CH_2-CH_3$; C: C_6H_5-COOH.

Capitolul 1.3.

1. Pentru că fiecare dintre ei și-a satisfăcut trei din cele patru valențe, tot cu atomi de carbon.

2. *a)* CH_3-CH_3; *b)* cicloalcani fără ramificări; *c)* benzen.

3. Diamant.

4. Scade electronegativitatea halogenilor și se mărește raza atomică.

5. primari = 3,5; secundari = 1, 10, 11, 12, 13, 14, 15; terțiari = 2, 8, 9, 17, 18, 19, 20, 21; cuaternari = 4, 6, 7, 16.

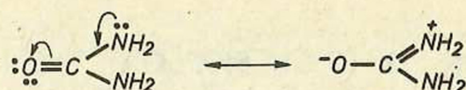
6. 1-heptenă; 2-heptenă.

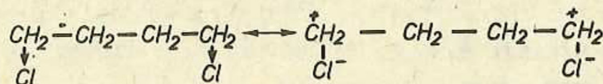
Capitolul 1.4.

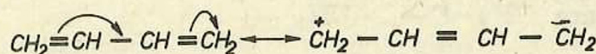
1. Efectul este mai puternic dacă atomul este mai electronegativ.

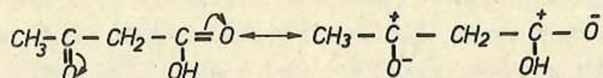
2. Gruparea carboxil are efect $-I_s$ puternic; ionul carboxilat are efect $+I_s$ relativ intens.

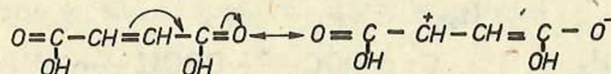
3. În ordinea descrescătoare a tăriei acide: *d, c, a, b*.

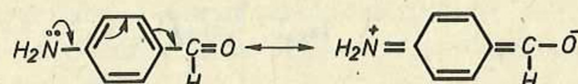
4. 







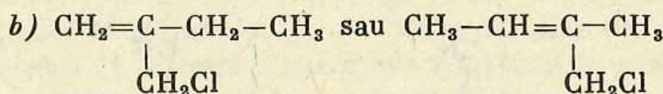




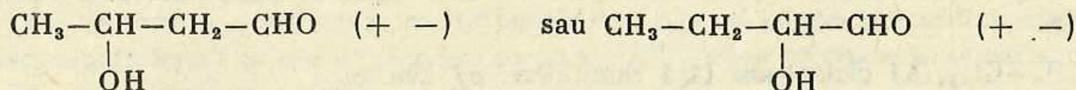
5. Grupările $-NO_2$ produc un efect $-E_s$ şi deci creşte caracterul acid.
6. În cazul acidului butiric atomul de clor are efect $-I_s$ a cărui intensitate scade cu distanţa la gruparea carboxil.
   În cazul acidului acetic toţi halogenii au efect $-I_s$ puternic.

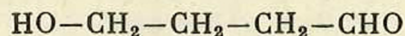
Capitolul 1.5

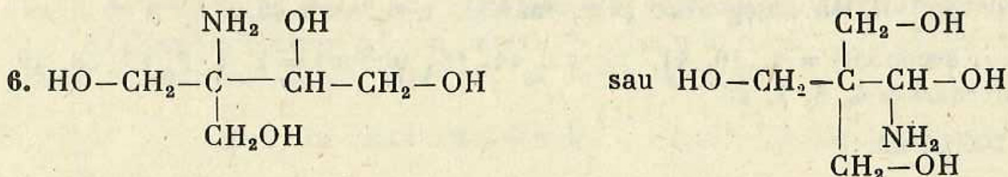
1. Izomerie geometrică nu prezintă nici una.
2. *b)*, *c)*, *d)*, *e)*.
3. *a)* 11 izomeri E–Z şi 5 perechi izomeri optici

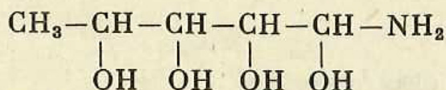
   b) 

4. *a)* şi *b)* compusul 1) nu prezintă
   compusul 2) E-1,4-hexadienă şi Z-1,4-hexadienă
   compusul 3) E,Z-2,4-hexadienă
   E,E-2,4-hexadienă
   Z,Z-2,4-hexadienă
5. $HO-CH_2-CH=CH-CH_2-OH$ (E–Z)

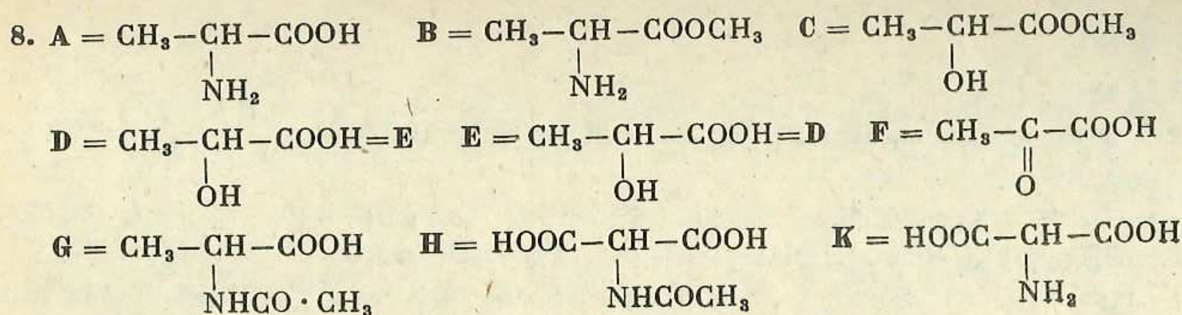




6. 



7. În ambele cazuri 2-brom-butan, sub forma unui amestec racemic şi deci lipsit de activitate optică prin compensare intermoleculară.


8. A = $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ B = $CH_3-CH(NH_2)-COOCH_3$ C = $CH_3-CH(OH)-COOCH_3$
D = $CH_3-CH(OH)-COOH$ = E   E = $CH_3-CH(OH)-COOH$ = D   F = $CH_3-C(=O)-COOH$
G = $CH_3-CH(NHCO \cdot CH_3)-COOH$ H = $HOOC-CH(NHCOCH_3)-COOH$ K = $HOOC-CH(NH_2)-COOH$

Capitolul 2.1.

1. Carbocation: $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$; $(CH_3)_3C^+$

Radical: $(CH_3)_3C\cdot$; $(CH_3)_2\dot{C}H$; $C_6H_5-\dot{C}H-CH_3$

2. homolitic: $H_3C\cdot + \dot{C}H_2-CH_3$

heterolitic: $H_3C:^- + {}^+CH_2-CH_3$

3. K^+ HO^-; $\dot{C}l$ $\dot{C}l$; H^+ NO_3^-; H^+ CN^-; NH_2^- Na^+;

CH_3-CO^+ Cl^-; H^+ HO^-; $\dot{N}O_2\dot{N}O_2$; $R-CH_2^-$ $\overset{+}{Mg}X$.

4. electrofil: H_3O^+, Br^+, SO_3, NO_2^+, O_3
nucleofil: H_2O, HO^-, Cl^-, $R-O^-$, NC^-, NH_3
radicalic: $Cl\cdot$

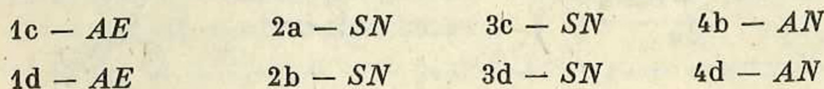
5. Se numerotează compușii 1, 2, 3, 4, și se notează reactanții cu: a, b, c, d, e, f, g, h, i în ordinea existentă în text. Sînt posibile: 1e, 1f, 1g, 1h, 2e, 2h, 3d, 3e, 3f, 3h, 3i, 4b, 4d, 4e, 4i.

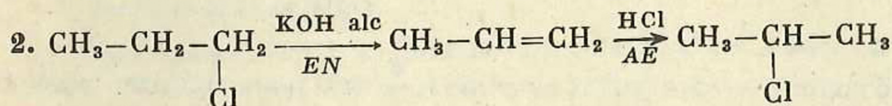
6. Numai homolitică, cu formare de radicali molecula nefiind polară.

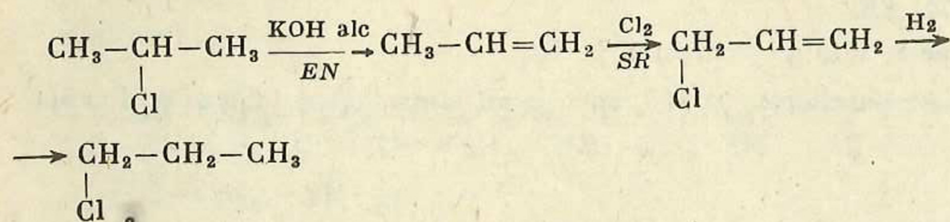
Capitolul 2.2.

1. Au loc următoarele reacții:

1c — *AE*	2a — *SN*	3c — *SN*	4b — *AN*
1d — *AE*	2b — *SN*	3d — *SN*	4d — *AN*


2. $CH_3-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow[EN]{KOH\ alc} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[AE]{HCl} CH_3-CHCl-CH_3$


$CH_3-CHCl-CH_3 \xrightarrow[EN]{KOH\ alc} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[SR]{Cl_2} CH_2Cl-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2}$


$\longrightarrow CH_2Cl-CH_2-CH_3$

3. *b), d)* = substituție; *a), e), g)* = adiție; *c)* = eliminare; *f* = transpoziție.

4. La alegere.

5. SN_1; nucleofil.

Capitolul 4.

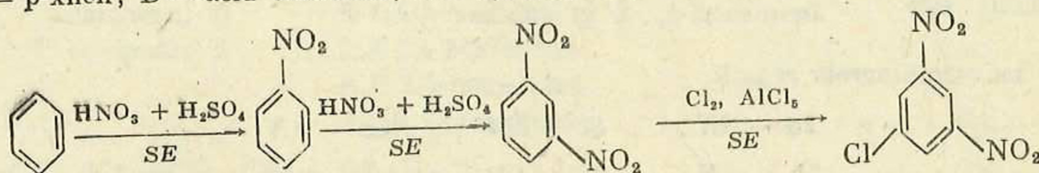
1. $c = 15\%$.
2. 2,5 kg din prima soluţie; 1,875 kg din a doua soluţie; 0,625 kg din a treia soluţie.
3. $c = 0,667\%$.
4. *a)* $\eta = 75\%$; *b)* 20 moli; *c)* 15 moli; 5 moli; *d)* 40 moli; *e)* 19,67% CH_2O; 6,56% CH_3OH; 4,92% HCOOH; 1,64% CO_2; 13,12% H_2O; 39,34% N_2; 14,75% H_2.
5. *a)* 0,6789 : 1; *b)* 39,01%; *c)* $C_u = 54,09\%$; $\eta = 88,69\%$; *d)* $m_i = m_e = 1262$ kg.

Capitolul 5.1.

1. 1,2-dimetil-3-clorbenzen + 1,2-dimetil-4-clorbenzen; 1,3-dimetil-2-clorbenzen + 1,3-dimetil-4-clorbenzen + 1,3-dimetil-5-clorbenzen; 1,4-dimetil-2-clorbenzen.
   — Mecanismul *SE* din manual.
   — 1,3-dimetil-4-clorbenzen, ca urmare a combinării efectelor de orientare ale grupărilor metil şi 1,3-dimetil-2-clorbenzen în proporţie redusă, din cauza împiedicării sterice.
2. $A = (CH_3)_3C-CBr_2-CH_3$; $B = (CH_3)_3C-CO-CH_3$; $C = (CH_3)_3C-C\equiv CH$; $D = (CH_3)_3C-CCl_2-CH_3$
   Reacţiile cu HX sînt adiţii electrofile, cele cu PX_5 sînt adiţii nucleofile.
3. 2144,33 kg benzen; 5855,67 kg clor. Reacţie de tip *AR*.
5. *a)* conform manualului; *b)* 10 izomeri; *c)* 48% Cl; *d)* alcool benzilic, aldehidă benzoică, acid benzoic.

Capitolul 5.2.

1. $C_6H_4O_4N_2$; o-,m- şi p-dinitrobenzen; A = p-dinitrobenzen; m-dinitrobenzenul prin nitrare directă succesivă.
2. *a)* $A = C_6H_5-CH_2-CH_3$; B = o-nitroetilbenzen; B′ = p-nitroetilbenzen; C = acid benzoic; D = acid o-nitrobenzoic; D′ = acid p-nitrobenzoic; E = acid m-nitrobenzoic.
   b) Izomerie de poziţie.
3. A = p-xilen; B = acid tereftalic; C = 1,4 dimetil-nitrobenzen; D = acid nitrotereftalic.



Capitolul 5.3.

1. 3,76 g; anilină + acid sulfuric = sare (sulfat de anilină) $\xrightarrow{t^\circ}$ acid p-aminobenzen sulfonic ca reacţie de tip *SE*.
2. 2500 g acid sulfuric; 3015 g oleum cu 20% SO_3
3. 11,89% acid α-naftalinsulfonic; 71,31% acid β-naftalinsulfonic; 15,68% acid sulfuric; 1,12% apă.

Capitolul 5.4.

1. Viteza de reacţie creşte în ordinea în care sînt indicaţi compuşii consideraţi (ea corespunde cu uşurinţa cu care se poate forma carbocationul respectiv şi cu stabilitatea acestuia).
3. 1 377,8 kg anilină; 0,5.

Capitolul 5.5.

1. *a)* conform manualului; *b)* 2-metil-2-brompropanul — datorită celor trei grupe metil cu efect $+I_s$; *c)* trifenilbrommetanul — datorită celor trei nuclee benzenice cu efect $-I_s$;

2. 195,3.

3. acid metilbenzoic -o,m,p. $a = CH_3Cl$; $b = Cl_2$; mecanismele conform manualului.

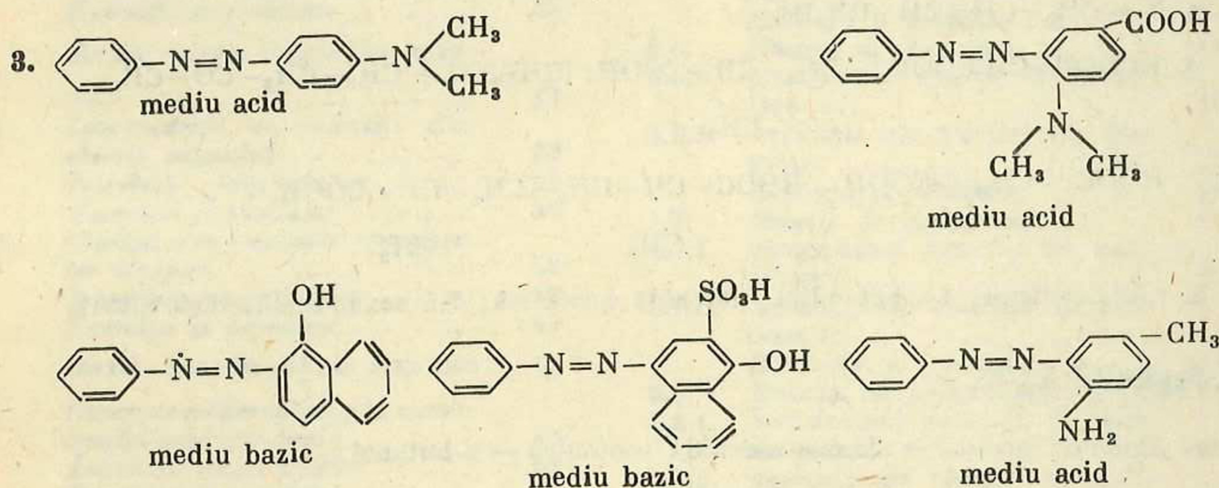
4. A: $CH_3-CH_2-CH_2-CN$; B: $CH_3-CH_2-CH_2-CONH_2$;

   C: $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$; D: $CH_3-CH_2-CH_2-Br$.

Capitolul 5.6.

1. A: $C_8H_{11}N$—orto-etilanilină; B: diazoderivatul respectiv; C: orto-etilfenol. B + acid salicilic = reacție de cuplare, conform manualului.

2. benzidină, diazotată la ambele grupări aminice, cuplată cu acid naftionic (1-amino-naftalin-4-sulfonic).

3. 

4. benzen → nitrobenzen → anilină → acetanilidă → p-nitroacetanilidă → p-nitroanilină → → sare de p-nitrobenzendiazoniu.

   toluen → o-nitrotoluen → acid o-nitrobenzoic → acid o-aminobenzoic → sare de diazoniu → acid salicilic.

   Se cuplează sarea de p-nitrobenzendiazoniu cu acidul salicilic.

Capitolul 5.7.

1. $C_4H_8(COOH)_2$; $C_6H_{12}(NH_2)_2$; $C_6H_{12}(OH)_2$; $C_5H_{10}(COOH, NH_2)$

   $[-OC-C_4H_8-CO-NH-C_6H_{12}-NH-]_n$; $[-OC-C_4H_8-CO-O-C_6H_{12}-O-]_n$;

   $[-OC-C_5H_{10}-NH-]_n$

2. Componentă metilenică: aldehida propionică și aldehida izobutirică; componentă carbonilică — toate. Rezultă aldolii respectivi (6 compuși).

3. *a)* 20 358; *b)* 90; *c)* 13 410 g.

4. $n = 15$; necesar 1 729 kg p-xilen.

Capitolul 5.8.

1. *a)* 36 t polimer; *b)* $400 < n < 4\,000$.

2. *a)* 9 555,55 kg monomer; *b)* 688 000; *c)* conform manualului; *d)* metan → aceti acid acetic → acetat de vinil — poliacetat de vinil.

3. raportul molar butadienă: acrilonitril este 2 : 1; 67% butadienă, 33% acr (procente de masă); 805 000.

4. metiletena și feniletena; mecanismul conform manualului.

5. $CH_2=CH_2$, $CH_2=CH-R$ și $R-CH=CH-R$ pentru că vor forma carbocat stabilitate insuficientă pentru o polimerizare cationică.

Capitolul 5.9.

1. *a)* 0,805; *b)* 1,24.

2. *a)* 16,67 % alcool metilic netransformat; *b)* 600 kg aldehidă formică; *c)* 179, 2m³ h

3. $A = CH_2=CH-CH_2-CH_2-Br$; $B = CH_3-CH_2-CH=CHBr$;
$C = CH_3-CH=CH-CH_2Br$.

4. HCOOH; $CH_3COOH + CH_3-CH(CH_3)-COOH$; $(CH_3)_2CO + CH_3-CH_2-CO-CH_3$:

$HOOC-(CH_2)_4-COOH$; $HOOC-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

5. 1,5-hexadienă; 1,4-butandiol; aldehidă succinică; 2,5-hexandionă; ciclobute

Capitolul 5.10.

1. Aldehidă acetică → aldol → aldehidă crotonică → n-butanol.

2. $R-COOH \xrightarrow{reduc.} R-CH_2OH \xrightarrow{halog.} R-CH_2X \xrightarrow{cianurare} R-CH_2CN \longrightarrow$
$\xrightarrow{reduc.} R-CH_2-CH_2-NH_2$.

$R-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow{diazot.} R-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{deshidr.} R-CH=CH_2 \xrightarrow{oxid.} R-($

3. $R-CHO + R'-NH_2 \longrightarrow R-CH=N-R'$ (red.)
$R-CONH_2 + R'-X \longrightarrow R-CO-NH-R' \xrightarrow{red.} R-CH_2-NH-R'$
$R-COOH + R'-NH_2 \longrightarrow R-CO-NH-R'$ (red.)

4. Transformarea fenolului în ciclohexanol, cu hidrogen molecular, în prezență d fin divizat, la temperatura de 180°, în fază gazoasă.

5. *a)* $C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{3H_2} C_6H_5-NH_2\ (A) \xrightarrow[HCl]{NaNo_2} C_6H_5-N\equiv N]^+Cl^-\ (B) \xrightarrow{HOH\ t^\circ} C_6H_5-$

b) 94,5 g; H_2

c) rezultă 2 107,5 g compus B și 1 410 g compus C.

SUMAR

